

**Beiträge zur Kenntnis von Aryl-pentazolen**

**Hans Perlinger**





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555221\\_0007](https://archive.org/details/IA41555221_0007)



BEITRÄGE ZUR KENNNTNIS VON ARYL-PENTAZOLEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Hans Perlinger

aus

Furth i. W.

Juli 1959

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 29. JULI 1959

Meinem Vater



Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Dr. Ivar Ugi

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von September 1956 bis März 1959 durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für die bereitwillig gewährte Förderung und freundliche Hilfe herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen schulde ich Dank für Anregungen und entgegengebrachtes Interesse.

Herrn Dr. K. Habfast danke ich für die freundliche Durchführung massenspektrometrischer Messungen, Frä. L. Behringer für ihre wertvolle Hilfe bei kinetischen Untersuchungen.



Theoretischer Teil

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Einleitung und Problemstellung .....                                                                 | 1  |
| A. Misslungene Versuche, Aryl-pentazole zu isolieren .....                                           | 5  |
| B. Die alkalische Reduktion von Aryl-aziden .....                                                    | 6  |
| C. Die Isolierung von Aryl-pentazolen .....                                                          | 12 |
| D. Versuche mit reinen Aryl-pentazolen .....                                                         | 14 |
| a. Ermittlung der Bruttozusammensetzung .....                                                        | 14 |
| b. Aufnahme von UV-Absorptionskurven .....                                                           | 15 |
| c. Bestimmung der Zerfallswärme .....                                                                | 17 |
| d. Die Zerfallskinetik von Phenyl-pentazol in einigen organischen<br>Lösungsmitteln .....            | 17 |
| e. Versuche mit <sup>15</sup> N-markiertem p-Athoxy-phenyl-pentazol .....                            | 18 |
| f. Molgewichtsbestimmung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol .....                                          | 20 |
| g. Der Ozonabbau von p-Dimethyl-amino-phenyl-pentazol : .....                                        | 20 |
| E. Das Verhalten von p-Äthoxy-phenyl-azid gegen elementaren Stick-<br>stoff .....                    | 21 |
| F. Über den Chemismus der Entstehung von Benzyl-azid aus $\alpha$ -Nitroso-<br>benzyl-hydrazin ..... | 22 |

Experimenteller Teil

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| A. Versuche zur Trennung von Phenyl-pentazol und Phenyl-azid auf<br>Grund von Reaktivitätsunterschieden ..... | 28 |
| a. Die Darstellung von Aryl-aziden aus Diazoniumsalzen und Na-<br>trium-azid. ....                            | 28 |
| b. Die Zersetzung von Phenyl-azid durch Schwefelsäure .....                                                   | 29 |
| c. Die Zersetzung von Phenyl-azid durch Salzsäure .....                                                       | 30 |
| d. Die Umsetzung von Phenyl-azid mit Phenyl-magnesiumbromid. .                                                | 30 |
| e. Die Reduktion von Phenyl-azid mit Kalium-stannit .....                                                     | 30 |
| B. Die Kinetik der alkalischen Reduktion von Phenyl-azid .....                                                | 31 |
| a. Die Reduktion von Phenyl-azid mit Natriumsulfid in Gegenwart<br>von Natriumhydroxyd .....                  | 31 |
| b. Die Reduktion von Phenyl-azid mit Kalium-stannit in Gegenwart<br>von Kaliumhydroxyd .....                  | 33 |
| c. Die Reduktion von Phenyl-azid mit Kaliumarsenit in Gegenwart<br>von Kaliumhydroxyd .....                   | 34 |
| d. Die Reduktion substituierter Phenyl-azide mit Kaliumarsenit in<br>Gegenwart von Kaliumhydroxyd .....       | 34 |



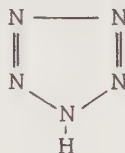
|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| C. Die Isolierung von Aryl-pentazolen . . . . .                                                              | 35 |
| a. Die Darstellung von Aryl-pentazolen aus festen Diazoniumsalzen . . . . .                                  | 35 |
| b. Die direkte Darstellung von Aryl-pentazolen aus aromatischen<br>Aminen . . . . .                          | 37 |
| c. Die Analyse der isolierten Aryl-pentazole . . . . .                                                       | 37 |
| D. Versuche mit reinen Aryl-pentazolen . . . . .                                                             | 39 |
| a. Die Aufnahme der UV-Absorptionskurven . . . . .                                                           | 39 |
| b. Die Bestimmung der Zerfallswärme von p-Äthoxy-phenyl-penta-<br>zol . . . . .                              | 40 |
| c. Die Zerfallskinetik von Phenyl-pentazol in einigen organischen<br>Lösungsmitteln . . . . .                | 43 |
| d. Darstellung und zweistufiger Abbau von $^{15}\text{N}$ -markiertem p-Äthoxy-<br>phenyl-pentazol . . . . . | 44 |
| e. Molgewichtsbestimmung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol . . . . .                                              | 45 |
| f. Ozonabbau von p-Dimethylamino-phenyl-pentazol . . . . .                                                   | 45 |
| E. Das Verhalten von p-Äthoxy-phenyl-pentazol gegen elementaren<br>Stickstoff . . . . .                      | 46 |
| F. Die Bildung von Benzyl-azid aus $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin . . . . .                               | 46 |
| a. Die Darstellung von $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin . . . . .                                           | 46 |
| b. Benzyl-azid aus $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin . . . . .                                               | 47 |
| c. Bildung und reduktiver Abbau von Benzyl- $\alpha$ -naphtyl-triazen . . . . .                              | 47 |
| d. Darstellung und Abbau von $^{15}\text{N}$ -markiertem Benzyl-azid . . . . .                               | 48 |
| G. Die Darstellung von 1-Aryl-tetrazolen aus Aryl-isocyaniden . . . . .                                      | 50 |
| Literaturverzeichnis . . . . .                                                                               | 51 |



## THEORETISCHER TEIL

### Einleitung und Problemstellung

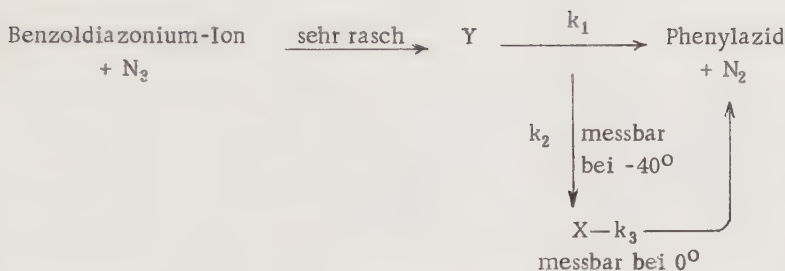
Erst in jüngster Vergangenheit wurde die seit vielen Jahrzehnten immer wieder experimentell bearbeitete Frage nach der Existenz des Pentazols (I) <sup>1-6</sup>



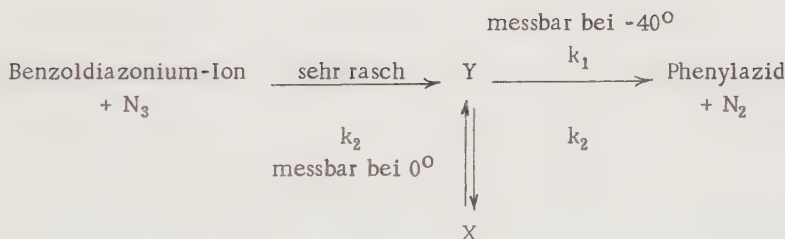
des stickstoffreichsten Endglieds der Reihe der fünfgliedrigen Heterocyclen, durch Untersuchungen von R. HUISGEN und I. UGI<sup>7-10</sup> positiv beantwortet. Die oben genannten Autoren konnten zeigen, dass zwar bei der Umsetzung von reinem, kristallisiertem Benzoldiazoniumchlorid mit Lithium-azid in Methanol 98,5% Phenyl-azid neben 100% Stickstoff gebildet werden, aber trotz des eindeutigen Bruttoablaufs hier eine Reaktionsverzweigung im Sinne eines Systems von Parallelreaktionen vorliegt. Sie verfolgten volumetrisch die Stickstoffentwicklung der hochtourig geführten, im Tieftemperaturthermostaten gekühlten Reaktionslösung in ihrer Zeitabhängigkeit. Nach Vereinigung der Komponenten in Methanol bei  $-35^{\circ}\text{C}$  wurden 76% des gesamten Stickstoffs in einer Reaktion erster Ordnung mit halber Umsatzzeit von 4,6 Minuten freigesetzt. Nach Abklingen dieser Primärreaktion musste die Reaktionslösung aufgeheizt werden, um den Rest von 24 Molprozent Stickstoff auszutreiben. Auch dieser Sekundärstickstoff wird streng nach dem Gesetz erster Ordnung bei  $-0,8^{\circ}\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von 13,7 Minuten abgegeben. Dieser Befund, sowie die Unabhängigkeit von einer eventuellen Überschusskonzentration an Lithium-azid, veranlassten R. HUISGEN u. I. UGI<sup>9</sup> den Ablauf der Reaktion wie folgt zu formulieren:



### Schema A



### Schema B



Diese Kombinationen von Folge- und Parallelreaktionen sind die einfachsten Schemata, die den chemischen Befunden Rechnung zu tragen vermögen.

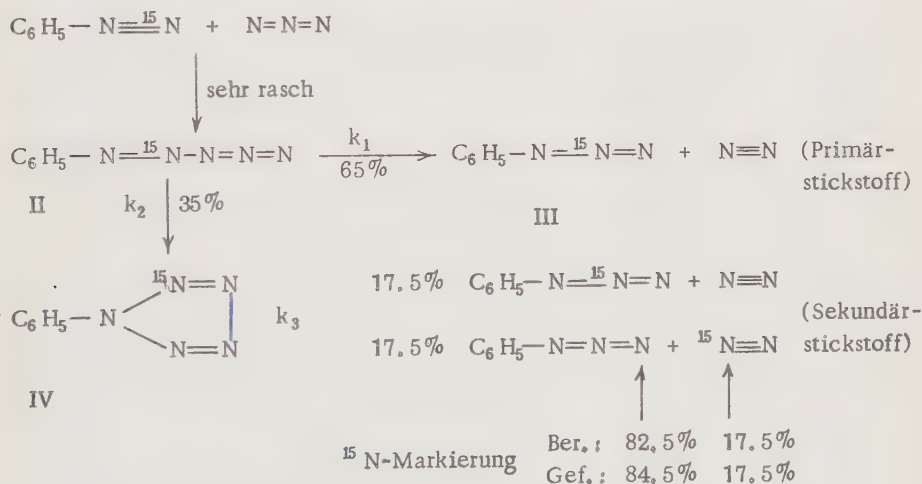
Das Mengenverhältnis von Primär- zu Sekundär-Stickstoff erwies sich als lösungsmittelabhängig; in wässrigem Medium wurden 65% des Stickstoffs in der Primärreaktion, 35% in der Sekundärreaktion abgegeben. Dieses experimentelle Resultat steht in aufschlussreicher Beziehung zu Versuchen von K. CLUSIUS und H. HÜRZELER<sup>6</sup>, die mittels verschiedener <sup>15</sup>N-Isotopenmarkierungen zeigten, dass die Reaktion des Benzoldiazoniumchlorids mit anorganischem Azid nicht dem Sandmeyer-Typus angehört, sondern einem komplizierten Schema folgen muss. Endständig markiertes Benzoldiazoniumsalz liefert bei der Umsetzung mit markiertem Azid Phenyl-azid, das 84,5% des markierten Stickstoffs enthält; 17,5% der Markierung erscheinen im abgespaltenen Stickstoff:





Der Zusammenhang zwischen dem kinetisch nachgewiesenen, in Wasser zu 35% beschrittenen Weg über X und dem Auftreten von 17,5% der Isotopenmarkierung im abgespaltenen Stickstoff ist augenfällig. Wenn man im Einklang mit den Versuchen von K. CLUSIUS<sup>6</sup> die Zwischenstufe Y der kinetischen Schemata als offenkettiges Benzol-diazo-azid anspricht, dann ergibt sich für X eine überraschende Konsequenz: X ist Phenyl-pentazol.

Auf der Grundlage von Schema A (S. 2) formuliert ergibt sich:



In der Hauptreaktion (65%) zerfällt somit Benzol-diazo-azid (II) bei tiefer Temperatur in markiertes Phenyl-azid (III) und unmarkierten Stickstoff. In einer



Nebenreaktion wird Phenyl-pentazol (IV) gebildet, das in bedeutend langsamerer Reaktion die gleichen Spaltstücke wie das Benzol-diazo-azid liefert nur dass die Gleichheit der Ringpositionen 2 und 5 des Phenyl-pentazols bei der Isotopenmarkierung eine andersartige Verteilung des  $^{15}\text{N}$  auf die Reaktionsprodukte nach sich zieht. Die Übereinstimmung der Resultate der kinetischen Versuche von R. HUISGEN u. I. UGI und der durch K. CLUSIUS und H. HÜRZELER gefundenen Isotopenverteilung ist hervorragend.

Dieses Reaktionsschema mit Phenyl-pentazol als Zwischenstufe X hat die logische Konsequenz, dass im endständigen Stickstoff markiertes Diazoniumsalz nichtmarkierten Primärstickstoff liefert, während der Sekundärstickstoff zu 25% markiert auftreten sollte. Dieses experimentum crucis<sup>8,9</sup> wurde in zwei Fällen durchgeführt und lieferte voll und ganz die erwarteten Resultate.

| So wurde durch Kombination von kinetischen und Isotopenmarkierungsversuchen die Konstitution des Phenyl-pentazols bewiesen, ehe eine Isolierung gelungen war.

Da nun die Existenz von Phenyl- und p-Äthoxy-phenyl-pentazol bewiesen, und die anderer Aryl-pentazole<sup>10</sup> gleichermassen gesichert war, bot sich als nächste Aufgabe die Isolierung, Kristallisation und weitere Charakterisierung einiger Aryl-pentazole.

| Die Lösung dieses Problems sowie die Klärung einiger damit im Zusammenhang stehender Fragestellungen ist Gegenstand der nachfolgenden Arbeit.

R. HUISGEN u. I. UGI<sup>7-10</sup> konnten zeigen, dass bei Temperaturen unterhalb von  $-30^{\circ}$  bereits wenige Minuten nach dem Zusammengeben der Komponenten ein Gemisch von Aryl-azid und Aryl-pentazol vorliegt. Somit verbleibt die wohl einfachere Aufgabe der geeigneten Trennung von Aryl-azid und Aryl-pentazol unter Vermeidung des Zerfalls von letzterem.

In der ersten Phase dieser Arbeit wurde versucht, das gebildete Aryl-azid unter Erhaltung des Aryl-pentazols zu zerstören, respektive in leicht abtrennbare Verbindungen zu überführen. Dafür erschien die alkalische Reduktion von Aryl-aziden besonders geeignet und wurde daher eingehend untersucht.

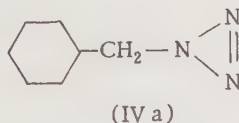
Parallellaufend damit wurde eine direkte Trennung unter Nutzung von Unterschieden in Löslichkeiten und Verteilungsgleichgewichten in Angriff genommen. Hierbei gelang die Isolierung einiger Aryl-pentazole.

Im Anschluss an die Darstellung reiner kristallisierter Aryl-pentazole wurden einige dieser Körper eingehender charakterisiert.

Ferner wurde die Frage untersucht, ob der Zerfall von Aryl-pentazolen umkehrbar ist.



Im Zusammenhang mit Aryl-pentazolen interessierte auch die Frage, ob noch andere Ringsysteme möglich sind, die nur aus Stickstoff bestehen. Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass die säurekatalysierte Umlagerung von  $\alpha$ -Nitrosobenzyl-hydrazin zu Benzyl-azid über Benzyl-triaziren (IV a) verläuft.

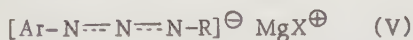


#### A. Misslungene Versuche zur Isolierung der Aryl-pentazole

In der Literatur <sup>11</sup> finden sich eine Reihe von Reaktionen die es gestatten, Aryl-azide auf Grund ihrer Reaktivität abzutrennen, bzw. andere Stoffe von Aryl-aziden zu befreien. Wie im folgenden beschrieben, wurde versucht, solche Reaktionen zur Isolierung von Aryl-pentazolen aus anfallenden Gemischen mit Aryl-aziden heranzuziehen (s. S. 4).

Die säurekatalysierte Zersetzung der Aryl-azide (1), die Addition metallorganischer Verbindungen (2), sowie ihre Reduktion (3) erschienen besonders erfolgversprechend.

- (1) Es wurde versucht, die säurekatalysierte Zersetzung aromatischer Azide <sup>12</sup> für die Zerstörung von Phenyl-azid in Gegenwart von Phenyl-pentazol heranzuziehen. Zwar wurde der Zerfall von Phenyl-pentazol selbst durch konzentrierte Mineralsäuren nicht nennenswert beschleunigt, doch liefert weder konz. Salzsäure noch 70proz. Schwefelsäure brauchbare Ergebnisse. Vermutlich greifen diese Agenzien bei den notwendigen tiefen Temperaturen Phenyl-azid nicht genügend rasch an.
- (2) Eine andere Möglichkeit der Abtrennung von Aryl-azid aus dem Reaktionsgemisch bot sich in der Addition von Grignard-Verbindungen an Aryl-azide <sup>13 30</sup>. Es bilden sich primär Halomagnesium-Derivate von Triazenen(V), die in unpolaren, organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.



Aus einer Lösung der Reaktionsprodukte in Äther/Petroläther wurde das gebildete Phenyl-azid durch eine berechnete Menge Phenyl-magnesiumbromid in Äther ausgefällt. Aus dem Filtrat konnte eine zwischen -20° und -10°C schmelzende, bei 0° stark gasende, blassgelbe Substanz erhalten werden, aus der sich jedoch das Phenyl-pentazol nicht isolieren liess.



(3) Aromatische Azide lassen sich unter sehr milden Bedingungen reduktiv zu Amin und Stickstoff abbauen. In der Literatur wird die Reduktion von Aryl-aziden mit Natrium und Alkohol <sup>14</sup>, Natriumsulfid <sup>15</sup>, Ammoniumsulfid <sup>16</sup>, Zinn(II)-salzen <sup>17</sup>, Natriumdithionit <sup>18</sup>, Lithium-Aluminiumhydrid <sup>19</sup> und Natriumarsenit <sup>20</sup> beschrieben.

Von diesen Reduktionsmitteln wurden Sulfid, Stannit und Arsenit für Isolierungsversuche herangezogen; die Reduktion von Aryl-aziden unter Erhaltung der entsprechenden Aryl-pentazole glückte aber nur mit Stannit, das bereits bei  $-20^{\circ}$  in stark alkalischer Lösung Aryl-azide rasch reduziert. Es gelang jedoch nicht, danach Aryl-pentazol zu isolieren. Arsenit und Sulfid reagieren mit Aryl-aziden erst unter Bedingungen, bei denen Aryl-pentazole bereits rasch zerfallen.

## B. Die alkalische Reduktion von Aryl-aziden

Die Reduktion von Aryl-aziden mit Arsenitlösung spielte in allen Phasen der Arbeit über Pentazole <sup>9</sup> eine so grosse Rolle, dass ihre weitere Untersuchung in diesem Rahmen angebracht erscheint.

Dabei zeigte es sich, dass die Reaktion quantitativ abläuft, sich in homogener Phase durchführen lässt und gasvolumetrisch verfolgbar ist. Eine kinetische Studie war naheliegend.

Es wurden zwei Reihen von Messungen durchgeführt. Einmal wurde die Reduktion von Phenyl-azid unter Variieren der Konzentration der Reaktionspartner studiert (Tab. 2), das andere Mal war die Abhängigkeit der RG von der chemischen Konstitution der Azide Gegenstand der Untersuchung (Tab. 3).

Bei der Umsetzung von Aryl-azid mit überschüssigem alkalischem Arsenit (25 Moläquivalent) erfolgt die Stickstoffentbindung pseudomonomolekular sauber nach dem Gesetz der ersten Ordnung (vgl. Abb. 1, S. 7).

In den Tabellen 2 und 3 sind die pseudomonomolekularen RG-Konstanten  $k_1$  wiedergegeben, die durch graphisches Auftragen von  $\log (V_{\infty} - V_t)$  gegen die Zeit erhalten werden. In einigen Fällen wurde mit einem Arsenitüberschuss von weniger als 900% gearbeitet; dann wurde statt  $\log (V_{\infty} - V_t)$  der Ausdruck  $\log (V_{\infty} - V_t)/C_{As, t}$  gegen die Zeit aufgetragen. Lediglich die Messungen 11 und 12 (Tab. 2) wurden bei gleichen Azid- und Arsenit-Anfangskonzentrationen durchgeführt und durch Auftragen von  $V_{\infty}/(V_{\infty} - V_t)$  gegen die Zeit ausgewertet.

In Tabelle 2 finden wir die Konzentrationsabhängigkeit der RG der Reduktion von Phenyl-azid durch alkalisches Arsenit.



Abb. 1: Die Reduktion von Phenyl-azid mit überschüssigem Kaliumarsenit  
(1, 2, 4 und 8 sind die Versuchsnummern aus Tab. 2)

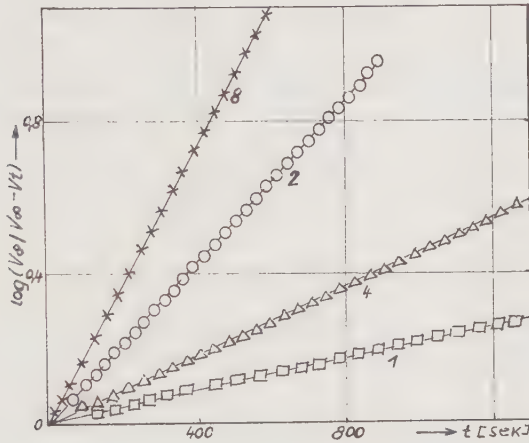
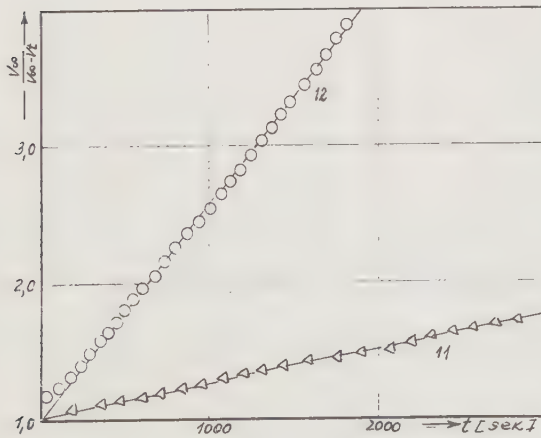


Abb. 2: Die Reduktion von Phenyl-azid durch eine äquivalente Menge Kaliumarsenit  
(11 und 12 sind die Nummern aus Tab. 2)





Für die Aufklärung der Reaktionsordnung sind folgende Ergebnisse bedeutsam:

- (a) Die RG-Konstanten aus den Versuchen 3-7 sowie die Tatsache, dass die Reaktion bei Anwendung eines Arsenitüberschusses pseudomonomolekular abläuft, klären die Ordnung bezüglich des Phenyl-azids.
- (b) Die Versuche 11 und 12 (vgl. Abb. 2, S. 7) sprechen dafür, dass die Arsenitkonzentration linear in die RG eingeht, da hier eine saubere 2. Ordnung beobachtet wird.
- (c) Die gesamten RG-Daten aus Tabelle 2 lassen erkennen, dass die Reaktion durch Alkali stark beschleunigt wird.

Tabelle 2

Die Konzentrationsabhängigkeit der RG der Reduktion von Phenyl-azid mit alkalischem Arsenit in 65proz. wässrigem Methylglykol bei 0°

| Nr. | (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·2<br>(Mol/kg) | (KOH)<br>Gesamt-<br>alkali<br>(Mol/kg) | (Azid)·10 <sup>2</sup><br>(Mol/kg) | k <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup><br>(sec <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub> ·10 <sup>2</sup><br>(Mol <sup>-1</sup> ·kg·sec <sup>-1</sup> ) | τ (sec) | N <sub>2</sub> -Ausbeute<br>in % d. Th. |
|-----|-------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|
| 1   | 0.24                                            | 2.25                                   | 9.28                               | 4.71                                                    |                                                                               | 165     | 98.4                                    |
| 2   | 0.24                                            | 4.54                                   | 8.06                               | 26.1                                                    |                                                                               | 65      | 99.7                                    |
| 3   | 0.48                                            | 2.25                                   | 1.90                               | 10.8                                                    |                                                                               | 110     | 97.6                                    |
| 4   | 0.48                                            | 2.25                                   | 3.88                               | 10.4                                                    |                                                                               | 120     | 99.8                                    |
| 5   | 0.48                                            | 2.25                                   | 4.03                               | 10.0                                                    |                                                                               | 95      | 99.4                                    |
| 6   | 0.48                                            | 2.25                                   | 4.68                               | 10.2                                                    |                                                                               | 75      | 97.8                                    |
| 7   | 0.48                                            | 2.25                                   | 7.00                               | 11.0                                                    |                                                                               | 95      | 98.3                                    |
| 8   | 0.48                                            | 4.54                                   | 6.21                               | 40.9                                                    |                                                                               | 55      | 98.4                                    |
| 9   | 0.96                                            | 2.75                                   | 6.21                               | 62.8                                                    |                                                                               | 40      | 99.3                                    |
| 10  | 0.96                                            | 4.54                                   | 8.21                               | 111.6                                                   |                                                                               | 45      | 99.5                                    |
| 11  | 0.047                                           | 2.25                                   | 4.67                               |                                                         | 0.508                                                                         | 120     | 100.6                                   |
| 12  | 0.099                                           | 4.54                                   | 9.89                               |                                                         | 1.39                                                                          | 45      | 101.0                                   |

Somit lässt sich der Reaktionsablauf durch die Gleichung (1) beschreiben.

$$(1) \quad - \frac{d(\text{ArN}_3)}{dt} = k \cdot [\text{ArN}_3] \cdot [\text{As}^{\text{III}}] \cdot F([\text{OH}']) .$$

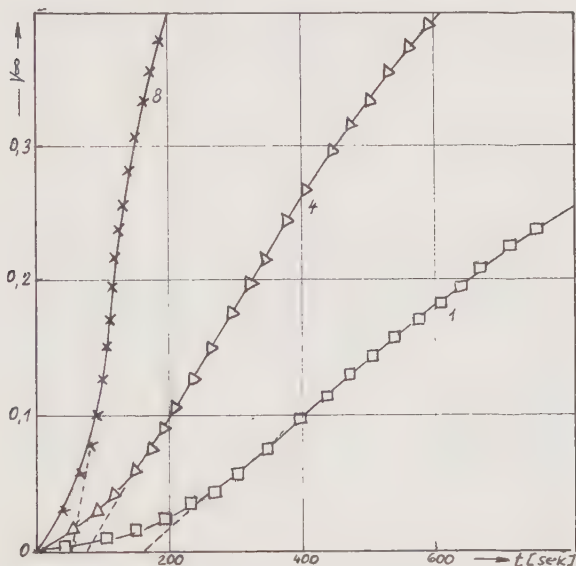


Hierbei bedeutet  $F([\text{OH}^-])$  eine nicht näher definierte Funktion der Alkalikonzentration, welche die Abhängigkeit der RG von der Hydroxyl-Ionenkonzentration repräsentiert.

Bei sämtlichen kinetischen Messungen tritt eine konzentrationsabhängige Induktionsperiode auf (vgl. Abb. 3).

Abb. 3: Der Reduktionsbeginn bei der Reduktion von Phenyl-azid mit Kaliumarsenit.

(Die Zahlen 1, 4 und 8 beziehen sich auf Tab. 2)



In Tab. 2 ist der Abszissenabschnitt  $\tau$  der V-t-Kurve als Mass für die Induktionszeit angegeben.

Den Beobachtungen wird das Reaktionsschema D gerecht <sup>+)</sup> .

<sup>+)</sup>  In der Regel addieren sich nukleophile Agenzien an Aryl-azide endständig. Beispiele hierfür sind die Addition von Grignard-Reagenzien<sup>13</sup>, Cyaniden<sup>21</sup> und Phosphinen<sup>22</sup>.

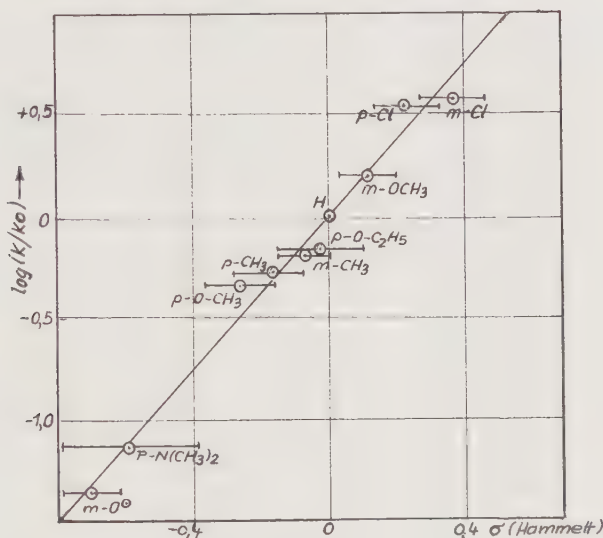






Die Daten für die meta- und para-substituierten Phenyl-azide erfüllten innerhalb erlaubter Grenzen die HAMMETTsche Beziehung<sup>2 3</sup> mit  $\rho = +1.79$  (s. Abb. 4).

Abb. 4: Beziehung der relativen Reduktionsgeschwindigkeiten von Aryl-azid zu den Substituentenkonstanten von Hammett.



So hohe positive  $\rho$ -Werte werden normalerweise nur beobachtet, wenn eine nukleophile Reaktion unmittelbar am aromatischen Kern, oder in dessen nächster Nachbarschaft an einem mit dem Kern stark konjugierten Zentrum stattfindet<sup>2 3</sup>. Dies steht mit der Tatsache im Einklang, dass die erste Reaktionsstufe (analog Schema D, S. 8) mittelbar über die Gleichgewichtskonzentration an (VIII) die RG bestimmt. Das Zwischenprodukt VIII wird nämlich durch elektronenanziehende Substituenten stärker stabilisiert als das Ausgangsprodukt (VI); das drückt sich in dem beobachteten Substituenteneffekt aus.

Auch die starke sterische Hinderung, die sich in der niedrigen RG (Tab. 3) von o-Tolyl-azid und Mesityl-azid zu erkennen gibt, findet auf dieser Grundlage eine zwanglose Deutung: Nach Schema C geht nämlich das linear vom aromatischen Kern wegragende Azid-System in ein mit dem Kern koplanares, gewinkeltes Tri-azen-System über, das durch ortho-Substitution räumlich behindert wird.



Tabelle 3

Die RG der Stickstoffentwicklung bei der Reduktion von Aryl-aziden  
unter Standardbedingungen

| Aryl-azid                 | Temperatur<br>(°C) | $k_1 \cdot 10^4 (\text{sec}^{-1})$ | N <sub>2</sub> - Ausbeute<br>(% d. Th. ) |
|---------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| p-Oxy-phenyl-(Anion)      | 0                  | 0.217                              | 99.1                                     |
| 2, 4, 6-Trimethyl-phenyl- | 0                  | 0.338                              | 98.6                                     |
| 2, 4, 6-Trimethyl-phenyl- | +10                | 1.13                               | 100.5                                    |
| m-Oxy-phenyl-(Anion)      | 0                  | 0.44                               | 97.8                                     |
| p-Dimethylamino-phenyl-   | 0                  | 0.76                               | 99.8                                     |
| o-Tolyl-                  | 0                  | 0.97                               | 99.5                                     |
| p-Methoxy-phenyl-         | 0                  | 4.62                               | 99.8                                     |
| p-Athoxy-phenyl-          | 0                  | 4.86                               | 99.7                                     |
| p-Tolyl-                  | 0                  | 5.23                               | 99.0                                     |
| m-Tolyl-                  | 0                  | 6.51                               | 100.2                                    |
| Phenyl                    | 0                  | 10.4                               | 99.8                                     |
| m-Methoxy-phenyl-         | 0                  | 16.1                               | 99.2                                     |
| p-Chlor-phenyl-           | 0                  | 34.7                               | 100.7                                    |
| p-Chlor-phenyl-           | -10                | 15.9                               | 99.4                                     |
| m-Chlor-phenyl-           | 0                  | 37.7                               | 99.3                                     |
| p-Nitro-phenyl-           | -10                | 31.0                               | 100.1                                    |
| Benzyl-                   | +30                | 1.43                               | 99.9                                     |
| Benzyl-                   | +40                | 3.32                               | 98.8                                     |

Zum Vergleich wurde noch das als aliphatisch zu betrachtende Benzyl-azid gemessen; es ist erheblich reaktionsträger als aromatische Azide. Die Reduktion von Phenyl-azid mit Sulfid wird durch Alkali katalysiert. Stannit reagiert auch bei -20° unmessbar schnell.

### C. Die Isolierung von Aryl-pentazolen

Da die Versuche zur Isolierung von Aryl-pentazolen auf Grund der Reaktivität von Aryl-aziden (S. 5 ) nicht zum Ziele führten, wurde versucht, Löslichkeitsunterschiede für die Abtrennung von Nebenprodukten heranzuziehen.

Es galt, ein Lösungsmittel bzw. eine Lösungsmittel-Kombination zu finden, die bei der erforderlichen tiefen Temperatur nicht friert und sämtliche Nebenprodukte



zu lösen vermag, nicht aber das Aryl-pentazol. Die Nebenprodukte bestehen aus Aryl-azid und anorganischen Salzen.

Als Lösungsmittel für ein solches Gemisch kommen entweder hochpolare, organische Solventien, wie z. B. niedrige Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, oder mehrphasige Systeme in Frage.

Es wurde versucht, aus einer tiefgeköhlten methanolischen Lösung der Reaktionsprodukte das Phenyl-pentazol durch Zugabe von Wasser auszufällen. Bei dieser Arbeitsweise wird aber stets ein Teil des Phenyl-azids mitgefällt. So gewonnenes, durch Phenyl-azid grob verunreinigtes Phenyl-pentazol lässt sich zwar durch Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther bei tiefen Temperaturen reinigen, jedoch ist die Operation umständlich und sehr verlustreich. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass Phenyl-pentazol in Petroläther sehr schwer löslich ist, während sich Phenyl-azid auch bei tiefen Temperaturen darin gut löst. Daher wurde nun Benzol-diazoniumchlorid in 50proz. wässrigem Methanol, das mit niedrigsiedendem Petroläther überschichtet war, unter Rühren bei  $-30^{\circ}$  bis  $-40^{\circ}$  mit Natrium-azid umgesetzt. An der Phasengrenze schied sich reines Phenyl-pentazol in farblosen Kristallen ab, die auf einer Kühlnutsche abgesaugt und bei tiefer Temperatur im HV. getrocknet wurden. Durch Wahl geeigneter Konzentrationsverhältnisse lassen sich Rohausbeuten von maximal 27% d. Th. (bezogen auf umgesetztes Diazoniumsalz) erreichen.

Phenyl-pentazol ist eine äusserst zersetzliche Substanz, die oberhalb  $20^{\circ}$  ohne ersichtlichen äusseren Anlass heftig explodieren kann. Kleine Proben lassen sich maximal auf  $-5^{\circ}$  bis  $-3^{\circ}$  erwärmen; dann schäumt die Substanz auf und zerfällt unter Feuererscheinung. Analog wurden einige weitere Aryl-pentazole dargestellt (s. Tab. 4).

Tab. 4  
Übersicht über die isolierten Aryl-pentazole

| Aryl-pentazol                          | Ausb. in % d. Th.<br>(bez. auf Diazoniumsalz) | $100 \cdot V_1/V_2$<br>(vgl. Text) |                                   |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Phenyl-                                | 27                                            | 99.2                               | - $5^{\circ}$ bis - $3^{\circ}$   |
| p-Tolyl-                               | 32                                            | 97.8                               | + $2^{\circ}$ bis + $5^{\circ}$   |
| p-Chlor-phenyl-                        | 21                                            | 86.3 <sup>+) </sup>                | + $8^{\circ}$ bis + $10^{\circ}$  |
| p-Methoxy-phenyl-                      | 38                                            | 99.4                               | + $13^{\circ}$ bis + $15^{\circ}$ |
| p-Äthoxy-phenyl-                       | 42                                            | 99.9                               | + $26^{\circ}$ bis + $29^{\circ}$ |
| p-Dimethylamino-phenyl- <sup>++)</sup> | 52                                            | 100.4                              | + $50^{\circ}$ bis + $54^{\circ}$ |

<sup>+)</sup>  Die Trennung von [p-Chlor-phenyl]-pentazol und dem als Nebenprodukt gebildeten Azid erwies sich als sehr schwierig.

<sup>++)</sup> [p-Dimethylamino-phenyl]-pentazol ist in Methanol sehr schwer löslich.



Störungen bei kinetischen Messungen mit p-Dimethyl-amino-phenyl-pentazol in methanolischer Lösung wiesen auf die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in Methanol hin<sup>10</sup>. Daraufhin wurde p-Dimethyl-amino-benzol-diazoniumchlorid in methanolischer Lösung mit Lithiumazid umgesetzt; dabei kristallisiert das Pentazol-Derivat in blassgelben Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 52% d. Th. Der Zersetzungspunkt von 50° bis 54° kann als Zeichen relativ hoher Stabilität gewertet werden.

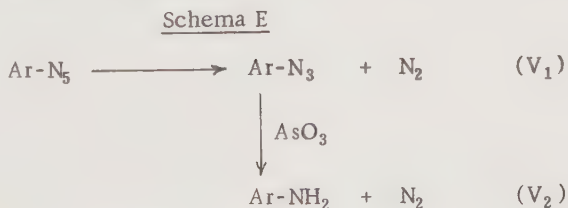
#### D. Versuche mit reinen Aryl-pentazolen

Die gelungene Isolierung von Aryl-pentazolen ermöglicht Versuche, die mit primär anfallenden Reaktionslösungen nicht durchführbar sind.

So wurde nach klassischen Methoden die Bruttozusammensetzung reiner Pentazole ermittelt, UV-Spektren wurden aufgenommen, die Wärmetönung des Zerfalls wurde bestimmt und die Lösungsmittelabhängigkeit der Zerfall-RG wurde untersucht.

Als Folge der Unbeständigkeit von Aryl-pentazolen ist es nicht möglich, sie genau einzuwiegen. Daher musste bei quantitativen Versuchen die jeweils eingesetzte Pentazolmenge analytisch bestimmt werden.

- a) Das einfachste Beispiel ist die Ermittlung der Bruttozusammensetzung der erhaltenen kristallinen Verbindungen.

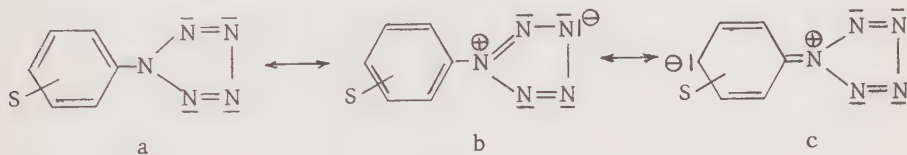


Gereinigte Aryl-pentazole wurden einem zweistufigen Abbau unterworfen (s. Schema E). Trifft für die isolierten Verbindungen die postulierte Zusammensetzung zu, so müssen die auf beiden Stufen abgegebenen Stickstoffvolumina ( $V_1$  und  $V_2$ ) gleich sein.

Für alle drei der isolierten Aryl-pentazole stimmte  $V_1$  mit  $V_2$  innerhalb eines Prozents überein. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass ein Mol der untersuchten Verbindung in ein Mol Aryl-azid und ein Mol Stickstoff zerfällt.



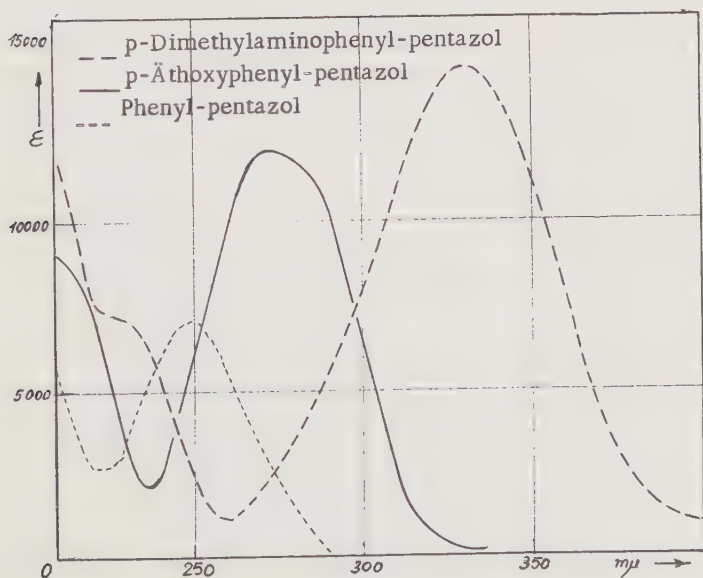
- b) Aus Messungen der Zerfalls-RG substituierter Phenyl-pentazole <sup>10</sup> (XII) geht hervor, dass Elektronen-spendende Substituenten S die Stabilität des Systems erhöhen, Elektronen-beanspruchende sie erniedrigen, und zwar durch ihren Einfluss auf die konkurrierende mesomere Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am dreibindigen Stickstoff. Ein Elektronen-beanspruchender Substituent beeinträchtigt die Pentazol-mesomerie durch Verstärkung der Anilin-mesomerie. Elektronen-liefernde Substitution hingegen schränkt das Gewicht von XIIc ein; das Elektronenpaar steht der Pentazolmesomerie in stärkerem Ausmaße zur Verfügung.



XII

Die UV-Absorptionskurven der isolierten Aryl-pentazole sollten ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Mesomerieverhältnisse liefern.

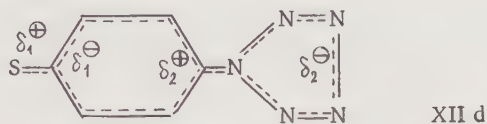
Abb. 5; Absorptionsspektren von Aryl-pentazolen





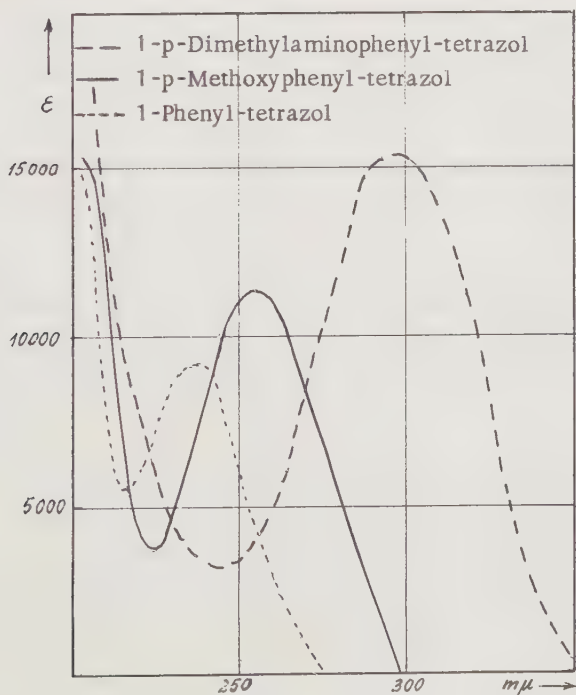
Die UV-Spektren der Aryl-pentazole, die nach einer eigens entwickelten Mess-technik gemessen wurden (Abb. 5), bringen jedoch keine einfache Bestätigung der angenommenen konkurrierenden Mesomerie, sondern weisen auf ein neues Phänomen hin:

Starke Substituenten erster Ordnung können mit dem Pentazolkern in Wechselwirkung treten. Der Pentazolkern übernimmt dabei eine negative Partialladung  $S_2^-$ .



Einen ähnlichen bathochromen Substituenteneffekt beobachtet man in der Reihe der analog substituierten 1-Phenyltetrazole. Wie zu erwarten, ist er wegen der geringeren Elektronegativität des Kohlenstoffs schwächer ausgeprägt (Abb. 6).

Abb. 6: UV-Absorptionsspektren von 1-Aryl-tetrazolen





- c) Neben der Aktivierungsenergie des Aryl-pentazolzerfalls<sup>9</sup> ist ihre Wärmetönung ein Kriterium zur Beurteilung der Stabilität respektive des aromatischen Charakters des Pentazolsystems.

Wegen der Instabilität der Aryl-pentazole können die üblichen Methoden kalorimetrischer Messung<sup>2,4</sup> nicht angewandt werden. Hinzu kommt, dass bei diesen Verbindungen der Zerfall ohne Lösungsmittel wegen lokaler Wärmestauungen einen unkontrollierbaren Verlauf nimmt und nicht auf der Stufe der Arylazide stehen bleibt.

Die einfachste experimentelle Lösung des Problems ist, Aryl-pentazol in Lösung zerfallen zu lassen und die kalorimetrische Messung mit einer gasvolumetrischen zu koppeln. p-Äthoxyphenyl-pentazol erwies sich aus experimentellen Gründen für die Messung besonders geeignet. Es wurde in Cyclohexanon gelöst, das gleichzeitig als Kalorimeterflüssigkeit diente. Die Lösung wurde in einem geschlossenen System dem spontanen Zerfall überlassen; der Temperaturanstieg in Verbindung mit der elektrisch bestimmten Wärmekapazität des Systems ergibt den Wärmeumsatz, die entwickelte Stickstoffmenge liefert die Reaktionslaufzahl (umgesetzte Molzahl). Die in vier Messungen bestimmte Wärmetönung des Zerfalls von p-Äthoxy-phenylpentazol beträgt 5.4 kcal pro Mol.

Bedenkt man das niedrige Energieniveau des elementaren Stickstoffs, so muss die gefundene Zerfallswärme erstaunlich niedrig erscheinen. Das Pentazolsystem ist somit als aromatisch - im Sinne einer starken Resonanzstabilisierung - anzusehen, jedoch kann für die Resonanzenergie dieses Systems kein genauer Wert angegeben werden, da wir weder die Verbrennungswärme von p-Äthoxyphenylazid noch genaue Daten über die Bindungsenergie der unkonjugierten N-N-Bindung kennen.

Die wertvollste Erkenntnis, die uns die Zerfallswärme des p-Äthoxyphenyl-pentazols vermittelt, ist ein Schätzwert für die Aktivierungsenergie der Rückreaktion. Unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie des Zerfalls von p-Äthoxyphenylazid (22.7 kcal/Mol)<sup>+)</sup> , erscheint die Bildung von Aryl-pentazolen aus Aryl-azid und elementarem Stickstoff unter geeigneten Bedingungen möglich.

- d) Für die Bildung und Zerfall des Phenyl-pentazols sind mehrere Schemata plausibel (s. S. 2, Schema A und B). Durch Kombination mehrerer verschiedener Kriterien kann möglicherweise entschieden werden, welches von beiden zutrifft. Zum Komplex jener Experimente, die hier weiterhelfen können, gehört die Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der Zerfalls-RG von Phenyl-pentazol.

---

<sup>+)</sup>  Unveröffentlichte Arbeit von I. UGI im hiesigen Laboratorium.



Das Arbeiten mit reinem Phenylpentazol 1 gestattet eine bequeme Durchführung kinetischer Messungen in beliebigen Lösungsmitteln. Tabelle 5 gibt die RG-Daten des Zerfalls von Phenyl-pentazol in 8 Lösungsmitteln unterschiedlicher DK und Solvatationsfähigkeit wieder.

Tabelle 5

Die Zerfalls-RG von Phenyl-pentazol in verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel         | DK des Lösungsmittels<br>(20°C) | $k_1 \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| n-Hexan               | 1.85                            | 45.2                                       |
| Tetrachlorkohlenstoff | 2.25                            | 33.6                                       |
| Toluol                | 2.34                            | 12.4                                       |
| Tetrahydrofuran       |                                 | 10.4                                       |
| Methanol              | 31.2                            | 9.49                                       |
| Chloroform            | 5.14                            | 8.89                                       |
| Eisessig/Wasser (9+1) |                                 | 5.82                                       |
| Acetonitril           | 38.8                            | 4.06                                       |

Die Messdaten lassen zwar keine eindeutige DK-Abhängigkeit (siehe z. B. Methanol-chloroform) erkennen, jedoch scheint im grossen Ganzen mit steigender DK des Lösungsmittels die Stabilität des Phenyl-pentazols zuzunehmen.

#### e) Versuche mit $^{15}\text{N}$ -markiertem p-Äthoxy-phenyl-pentazol

Wenngleich auch keine Veranlassung besteht, an der Konstitution der Arylpentazole zu zweifeln, erscheint es doch der Mühe wert, einen exakten Konstitutionsbeweis für ein kristallisiertes Aryl-pentazol zu führen.

Da aus Vorversuchen hervorging, dass p-Äthoxy-phenyl-pentazol (vgl. S. 13, Tab. 4) relativ stabil und in besonders guter Ausbeute darstellbar ist, wurde die Untersuchung an letzterem durchgeführt.

Kristallisiertes p-Äthoxy-phenyl-pentazol (XIII) wurde aus  $^{15}\text{N}$ -markiertem p-Äthoxy-benzoldiazoniumchlorid (XIV) (1.85%  $^{15}\text{N}$  endständig) und Natriumazid dargestellt. Dieses wurde einem zweistufigen Abbau unterworfen (vgl. S. 14).







Tabelle 6

| Substanz       | gef.              |            | ber.              |         |
|----------------|-------------------|------------|-------------------|---------|
|                | % <sup>15</sup> N | % Mark. +) | % <sup>15</sup> N | % Mark. |
| Iso-amylnitrit | 1.85              | 100        | -                 | -       |
| Stickstoff     | 0.73              | 24.4       | 0.74              | 25.0    |
| Stickstoff     | 0.74              | 25.0       | 0.74              | 25.0    |
| Stickstoff     | 1.08              | 47.9       | 1.11(0.98)        | 50(41)  |

Zur weiteren Sicherung der Konstitution des p-Äthoxy-phenyl-pentazols wurde das Molgewicht von kristallisiertem p-Äthoxy-phenyl-pentazol bestimmt.

Wegen der Unbeständigkeit der Aryl-pentazole ist es sehr schwer, genaue Einwaagen durchzuführen; daher wurde auch bei der Molgewichtsbestimmung die Konzentration des eingesetzten Pentazols auf indirektem Wege aus der Konzentration des durch Zerfall entstandenen Azids ermittelt (vgl. S. 15).

g) Die Reaktion zwischen p-Dimethyl-amino-phenyl-pentazol und Ozon:

Kristallisiertes p-Dimethyl-amino-phenyl-pentazol wurde bei -70° C ozonisiert in der Hoffnung, dass der Benzolkern unter Erhaltung des Pentazol-Systems abgebaut wird.

Der für die Reaktion verwendete ozonhaltige Sauerstoff wurde vor und nach Passieren der Reaktionslösung massenspektrometrisch analysiert. Aus dem Stickstoffgehalt des austretenden Gasgemisches folgt, dass mit der Ozonisierung des Benzolkerns gleichzeitig der Pentazolkern unter Abgabe von Stickstoff zusammenbricht.



### E. Das Verhalten von p-Äthoxy-phenyl-azid gegen elementaren Stickstoff

Die Aktivierungsenergie für den Zerfall von p-Äthoxy-phenyl-pentazol in methanolischer Lösung beträgt 22,7 kcal/Mol<sup>9</sup> (vgl. auch S.17). Unter Berücksichtigung der Zerfallswärme von 5,4 kcal/Mol (vgl. S.17), ergibt sich für die Bildung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol aus p-Äthoxy-phenyl-azid und elementarem Stickstoff eine Aktivierungsenergie von rund 28 kcal/Mol.

Um zu prüfen, ob der Zerfall von Aryl-pentazol umkehrbar ist, wurde <sup>15</sup>N-markiertes p-Äthoxy-phenyl-azid (XVa), das aus den Mutterlaugen des kristallisierten p-Äthoxy-phenyl-pentazols (XIII) erhalten wurde, an Aktivkohle adsorbiert und unter Druck elementarem Stickstoff ausgesetzt. Die in Tab. 7 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass unter den gewählten Arbeitsbedingungen die Markierung des eingesetzten p-Äthoxy-phenyl-azids nicht messbar abgenommen hatte. Die beobachtete geringfügige Abnahme der <sup>15</sup>N-Markierung liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

Tabelle 7

| Probe aus        | N <sub>2</sub> - Druck<br>atü | Reaktions-<br>temperatur | Reaktions-<br>zeit | % <sup>15</sup> N in den endständ.<br>N-atomen des<br>p-Äthoxy-phenylazid |
|------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Ausgangsmaterial | -                             | -                        | -                  | 1.08                                                                      |
| Versuch I        | 180                           | 55-60°                   | 12                 | 1.07                                                                      |
| Versuch II       | 260                           | 50-55°                   | 24                 | 1.06                                                                      |
| Versuch III      | 380                           | 45-50°                   | 100                | 1.07                                                                      |

Aus diesen Daten geht hervor, dass ein aufgrund der energetischen Daten (s. o.) denkbare mobiles Gleichgewicht im Sinne von Schema F unter den Versuchsbedingungen nicht vorliegt und der Zerfall von p-Äthoxy-phenyl-pentazol nicht umkehrbar ist.

### Schema F:



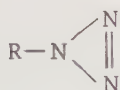


F. Über den Chemismus der Entstehung von Benzyl-azid  
aus  $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin:

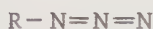
Gibt es ausser den Pentazolen noch andere Nur-Stickstoff-Ringe?

Viele Jahrzehnte wurde diskutiert, ob die Azide cyclisch gebaut oder offenkettig sind. Erst in neuester Zeit konnte den Aziden eindeutig die offenkettige Struktur zugeordnet werden.

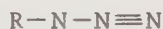
Aufgrund der Bildung von Phenyl-azid aus  $\alpha$ -Nitroso-phenyl-hydrazin hatte TH. CURTIUS<sup>25</sup> 1890 eine Ringstruktur (XX) postuliert. Diesem Strukturvorschlag setzte J. THIELE<sup>26</sup> 1911 eine offenkettige Formulierung (XXI) u. (XXII) entgegen, die er mit dem Verlauf der Reduktion von Aryl-aziden begründete.



(XX)



(XXI)



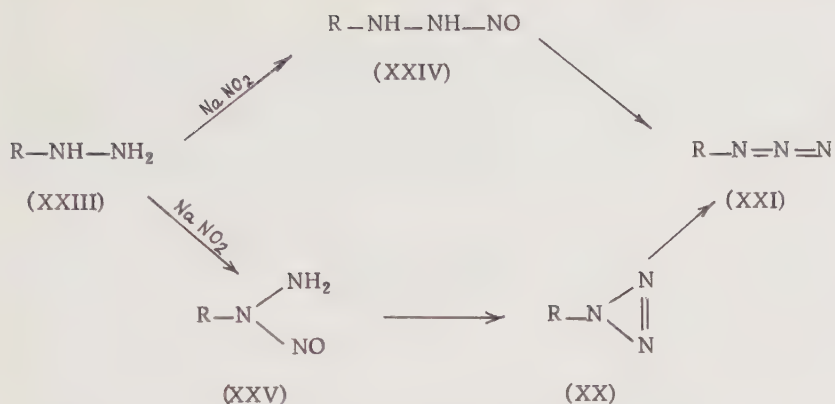
(XXII)

Für die Ringformel sprachen sich neben TH. CURTIUS auch O. DIMROTH und G. FESTER<sup>27</sup> sowie H. WIELAND<sup>28</sup> aus. Diese Autoren glaubten, die chemischen Eigenschaften von Aziden auf der Grundlage einer Ringstruktur besser deuten zu können. H. LINDEMANN, H. THIELE und R. GROGER<sup>29</sup>, N. V. SIDGWICK<sup>30</sup> L. E. SUTTON<sup>31</sup> und A. HANTZSCH<sup>32</sup> schlossen sich dieser Meinung im Hinblick auf ihre Ergebnisse physikalisch-chemischer Messungen an. Hingegen bekannten sich neben J. THIELE (s. o.) auch H. STAUDINGER<sup>33</sup> und N. V. SIDGWICK, L. E. SUTTON und W. THOMAS<sup>34</sup> zur offenkettigen Formulierung. Ihre Überlegungen fussten auf physikalisch-chemischen Daten.

Die endgültige Entscheidung zugunsten der linearen Konstitution brachten röntgenographische Messungen an Cyanurtriazid-Kristallen, die T. C. SUTTON<sup>35</sup> durchführte, von L. O. BROCKWAY u. L. PAULING<sup>36</sup> vorgenommenen Elektronenbeugungsmessungen an Methylazid, sowie von K. CLUSIUS und Mitarbeitern<sup>6, 37, 38</sup> erhaltene Ergebnisse aus <sup>15</sup>N-Markierungsversuchen. Dessenungeachtet ist es möglich, dass es Reaktionen gibt, in deren Verlauf ein cyclisches Azidsystem durchlaufen wird.

K. CLUSIUS und Mitarbeiter<sup>6, 37, 38</sup> interessierten sich für die Frage, ob bei der Bildung von Phenyl-azid aus Phenyl-hydrazin (XXIII) ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) und salpetriger Säure die Reaktion über offenkettige (XXIV) oder cyclische Zwischenstufen (XXV, XX) verläuft.





Sie fanden, dass beim Nitrosieren von Phenyl-hydrazin mit  $^{15}\text{N}$ -Natrium-nitrit Phenyl-azid gebildet wird, welches je nach der Nitrosierungstemperatur zu 2-6% mittelständig und zu 94-98% endständig markiert war. Dies bedeutet möglicherweise, dass 4-12% der Reaktion über (XXV) und (XX) verlaufen sind. K. CLUSIUS und H. R. WEISSER <sup>37</sup> vermieden es, aus ihren Ergebnissen eindeutige Schlüsse zu ziehen.

Es darf angenommen werden, dass das mittelständig markierte Phenyl-azid sich aus  $\alpha$ -Nitroso-phenyl-hydrazin gebildet hatte. Das Resultat dieses Versuches ermöglicht aber keine Aussage über den Chemismus der Reaktion, durch die sich  $\alpha$ -Nitroso-phenyl-hydrazin in Phenyl-azid verwandelt, da das Verhältnis der RG der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Nitrosierung nicht bekannt ist.

Beim Umsetzen von Benzyl-hydrazin mit salpetriger Säure bildet sich in guter Ausbeute  $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin <sup>40</sup> (XXV), welches sich als relativ stabile Verbindung erweist. Beispielsweise lässt es sich unzersetzt aus siedendem Wasser umkristallisieren. Erst beim Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure geht es in Benzyl-azid über <sup>40</sup>. Die Ausbeute hierbei ist fast quantitativ.

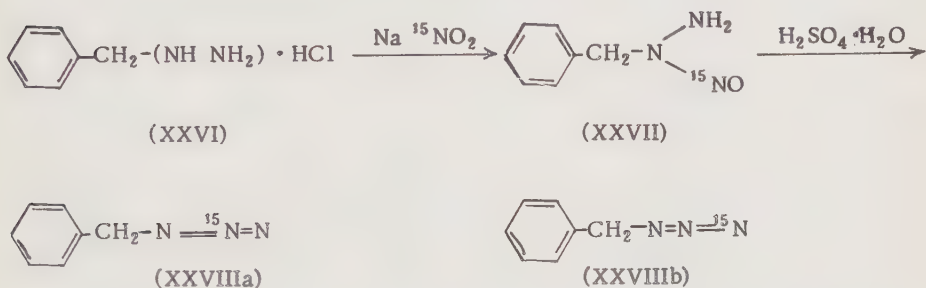
Die Bildung von Benzyl-azid aus  $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin durch eine intermolekulare Umnitrosierung



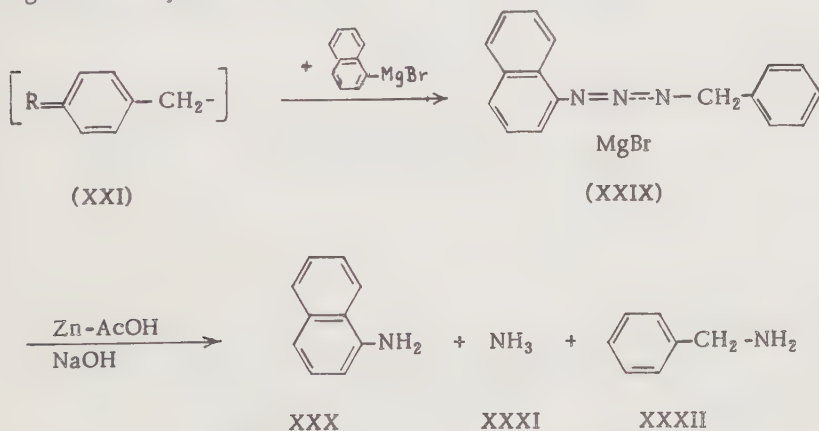
kommt kaum in Betracht. Bedenkt man nämlich, dass salpetrige Säure in jeglicher Form in heisser wässriger Schwefelsäure äusserst instabil ist, so spricht die hohe Ausbeute (s.o.) gegen einen intermolekularen Verlauf.



Daher wurde der Chemismus der Bildung von Benzyl-azid aus  $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin mit Hilfe der  $^{15}\text{N}$ -Markierungstechnik studiert. Aus Benzyl-hydrazin-hydrochlorid (XXVI) und markiertem Natriumnitrit (1.85% N) wurde markiertes  $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin (XXVII) dargestellt, das in wässriger schwefelsaurer Lösung in Benzyl-azid (XXVIII) umgewandelt wurde.



Die Verteilung der Markierung in Benzyl-azid (XXVIII) wurde durch nachstehende Reaktionsfolge ermittelt. Die Ausbeute der Endprodukte beträgt 40-50% d.Th. bezogen auf Benzyl-azid.



Die Abbauprodukte (XXX-XXXII) des Triazenderivates (XXIX) wurden getrennt und unter Freisetzung des enthaltenen Stickstoffs zersetzt. Der Ammoniak (XXXI) wurde durch Oxydation mit Natriumhypochlorid in Stickstoff übergeführt, Benzylamin (XXXII) wurde mit salpetriger Säure umgesetzt und  $\alpha$ -Naphthylamin (XXX) wurde diazotiert und mit Kaliumjodid zur Reaktion gebracht.

Der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt der so erhaltenen Stickstoffproben ist in Tabelle 8 angegeben.

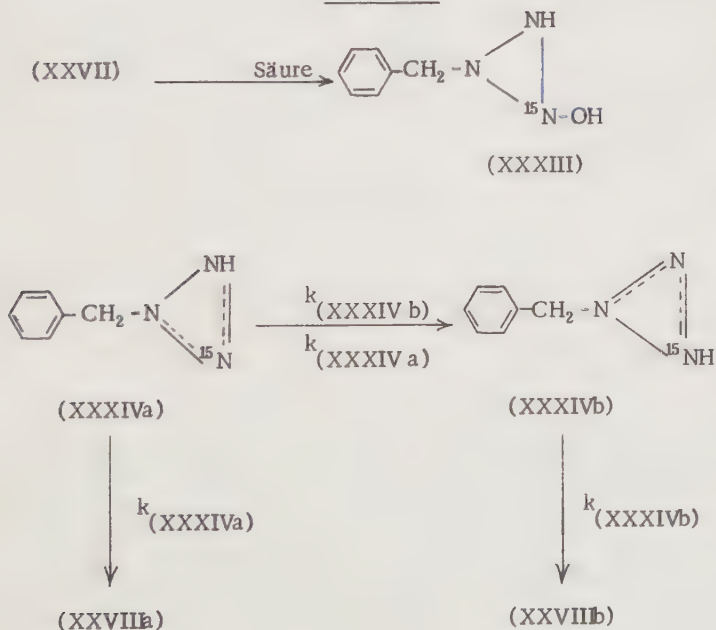


Tabelle 8

| Stickstoff<br>aus          | gef.              |         | ber. für XX<br>als Zwischenstufe |         | ber. für XXIV<br>als Zwischenstufe |         |
|----------------------------|-------------------|---------|----------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
|                            | % $^{15}\text{N}$ | % Mark. | % $^{15}\text{N}$                | % Mark. | % $^{15}\text{N}$                  | % Mark. |
| Ammoniak<br>(XXXI)         | 1.20              | 56      | 1.11                             | 50      | 0.37                               | 0       |
| Benzylamin<br>(XXXII)      | 0.37              | 0       | 0.37                             | 0       | 0.37                               | 0       |
| Naphthyl-<br>amin<br>(XXX) | 0.72              | 23.5    | 0.74                             | 50      | 1.11                               | 50      |

Dieses Ergebnis (vgl. Tab. 8) schliesst XXIV (R = Benzyl) als Zwischenstufe aus, aber auch XX (R = Benzyl) wird nur annähernd der Verteilung der  $^{15}\text{N}$ -Markierung gerecht, d. h. es ist schwer zu sagen, ob die Abweichungen von den errechneten Werten bereits ausserhalb der Fehlergrenze liegen.

Schema G

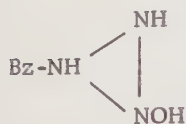




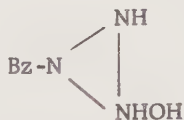
Falls man den Isotopeneffekt vernachlässigt und die Abweichungen von den für XX errechneten Werten als reell ansieht, so gilt:

$$\begin{aligned} k_{(XXII)} &= k_{(XXIII)} \\ k_{(XXIV)} &= k_{(XXV)} \\ \text{und } k_{(XXII)} &< k_{(XXIV)} \quad \text{unter den Reaktions-} \\ &\quad \text{bedingungen.} \end{aligned}$$

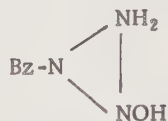
Das heisst,  $\alpha$ -Nitroso-benzyl-hydrazin verwandelt sich unter durchlaufen der cyclischen Zwischenstufen (XXXIII, XXXIVa, XX) ( $R \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ ) und (XXXIVb) in Benzylazid. Es erscheint nicht wahrscheinlich, dass die Protonenaddukte (XXXVa, b, c) von (XXXIII) durch  $S_{N_2}$ -Angriff von Wasser in offenkettige Benzyl-dihydroxy-triazene übergehen, die dann unter Bildung von Benzyl-azid Wasser abspalten. Energetisch erscheint der Weg über das resonanz-stabilisierte Kation XXXIV erheblich günstiger.



(XXXVa)



(XXXVb)



(XXXVc)



EXPERIMENTELLER TEIL



A. Versuche zur Trennung von Phenyl-pentazol und Phenyl-azid  
auf Grund von Reaktivitätsunterschieden <sup>+</sup>)

a) Die Darstellung von Aryl-aziden aus Diazoniumsalzen und Natriumazid<sup>++)</sup>

Für kinetische Messungen wurden die in Tab. 9 aufgeführten Aryl-azide in Anlehnung an die von E. NOELTING und O. MICHEL<sup>41</sup> für Phenyl-azid und p-Nitrophenyl-azid ausgearbeitete Vorschrift wie folgt dargestellt:

50 mMol Arylamin-hydrochlorid werden in 50 ccm 2n Salzsäure gelöst und mit 30 g gestossenem Eis versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren wird die Lösung von 3.7 g (53.5 mMol) Natriumnitrit in 15 ccm Wasser langsam eingetragen. Die Diazoniumlösung wird mit gefälltem Calciumkarbonat bis zum Neutralpunkt abgestumpft und mit 4.0 g (58 mMol) Natrium-azid in 15 ccm Wasser versetzt. Dabei geht die gekühlte Lösung lebhaft; nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat (nach ca. einer halben Stunde), wird dreimal mit je 20 ccm Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden mit ca. 5 ccm gesättigter Natriumbikarbonatlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und i.V. bei Raumtemperatur eingeengt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert, respektive umkristallisiert. Die Ausbeute an Aryl-azid beträgt zwischen 30-90%.

Die hohe Zersetzlichkeit von m-Chlor-phenyl-, m-Methoxy-phenyl- und 2,4,6-Trimethyl-phenyl-azid verhinderte die Durchführung von Verbrennungsanalysen. Die Bruttozusammensetzung wurde durch Reduktion mit Arsenit sichergestellt (Tab. 9, s.S. 29)

---

<sup>+</sup>) Bei kinetischen und kalorimetrischen Messungen halfen mir dankenswerterweise Frl. L. BEHRINGER und Herr Dr. L. UGL.  
Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. K. HABFAST für die Durchführung massenspektrometrischer Analysen.

<sup>++)</sup> Versuche A (a-e) wurden alle bei Temperaturen zwischen -25° bis -30° ausgeführt. Es wurde streng darauf geachtet, dass bei keiner Operation die Temperatur -20° überschritt.



Tabelle 9

Zusammenfassung der bei der Darstellung der Aryl-azide beobachteten Daten

| Aryl-azid                             | Ausbeute<br>% d. Th. | Siedepunkt/Druck<br>( °C/Torr) | Schmp.<br>(°C) |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------|
| Phenyl- <sup>41</sup>                 | 84                   | 50-51/10                       | 35-36          |
| o-Tolyl- <sup>42</sup>                | 53                   | 76-78/12                       |                |
| m-Tolyl- <sup>42</sup>                | 86                   | 79-82/12                       |                |
| p-Tolyl-                              | 78                   | 77-80/10                       |                |
| 2, 4, 6-Trimethyl-phenyl              | 58                   | 74-76/1                        |                |
| m-Chlorphenyl-                        | 72                   | 83-85/8                        |                |
| p-Chlorphenyl-                        | 88                   | 85-86/8                        |                |
| m-Oxyphenyl- <sup>44</sup>            | 32                   | 68-70/1                        |                |
| p-Oxyphenyl- <sup>44</sup> +          | 18                   |                                |                |
| m-Methoxy-phenyl-                     | 63                   |                                |                |
| p-Methoxy-phenyl- <sup>45</sup>       | 47                   | 75-77/1                        | 35.5-36.2      |
| p-Athoxy-phenyl- <sup>46</sup>        | 55                   |                                |                |
| p-Nitrophenyl- <sup>41</sup>          | 76                   | 70-71                          | 43-44          |
| p-Dimethylamino-phenyl- <sup>47</sup> | 39                   |                                |                |

Benzylazid wurde nach Literaturvorschrift<sup>48</sup> dargestellt.

b) Die Zersetzung von Phenyl-azid durch Schwefelsäure

2.81 g (20 mMol) Benzol-diazoniumchlorid wurden in 25 ccm Methanol gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -25° wurden 12 ccm einer 0.95 m methanolischen Lithium-azid-Lösung (11.4 mMol) unter Rühren eingetragen. Es setzte eine heftige Gasentwicklung ein, die nach ca. drei Minuten abebbte. Nun versetzte man mit der vorgekühlten Mischung von 10 g konz. Schwefelsäure und 4 g Wasser.

<sup>41)</sup> Da p-Oxyphenyl-azid weder kristallisierte, noch sich umkristallisieren liess, wurde es durch Umlösen des Kaliumsalzes aus methanolischer Kalilauge gereinigt. Nach Freisetzen mit verdünnter Essigsäure, Aufnehmen in Essigester, Trocknen der Lösung mit wasserfreiem Magnesiumsulfat und Einengen i. V. wurde es als blassgelbes, zähes Öl erhalten, das zu 96.3% aus p-Oxyphenyl-azid bestand. (Der Azidgehalt wurde nach der Arsenitmethode bestimmt.



Die Lösung gaste leicht. Nach zehn Minuten wurde bis zur Gefriergrenze mit Wasser verdünnt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Ausschütteln mit 15 ccm Äther-Petroläther (K. P. 30-40<sup>0</sup>), Waschen der Lösung mit Methanol-Wasser und anschließendes Einengen i. V. Es blieben 530 mg eines braunen, zähen Oeles zurück, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur schwach gaste.

c) Die Zersetzung von Phenyl-azid durch Salzsäure

Bei einem Versuch analog A, b) wurde statt der Schwefelsäure 15 ccm konz. Salzsäure verwendet. Es wurde ebenfalls ein gefärbtes, zähes Oel erhalten.

d) Die Umsetzung von Phenyl-azid mit Phenylmagnesiumbromid

2. 81 g (20 mMol) Benzol-diazoniumchlorid in 25 ccm Methanol wurden unter Rühren mit 12 ccm 0. 95 m methanolischer Lithium-azid-Lösung umgesetzt. Nach Verdünnen mit destilliertem Wasser bis zur Gefriergrenze wurde mit 25 ccm Äther-Petroläther (1: 1) ausgeschüttelt, die Lösung der Reaktionsprodukte mit gesättigter, wässriger Calciumchloridlösung gewaschen und mit gepulvertem Calciumchlorid eine halbe Stunde lang gerührt. Die vom Trockenmittel abdekantierte Lösung setzte man mit 10 ccm 0. 87 m ätherischer Phenyl-magnesiumbromidlösung um. Es bildete sich ein dicker, weißer Niederschlag, der abgetrennt wurde. Das Filtrat engte man nach Waschen mit gesättigter Calciumchlorid-Ammoniumchloridlösung i. V. ein. Der Rückstand wog 295 mg; er war blassgelblich gefärbt und von wachsartiger Konsistenz und schmolz bei -20 bis -10<sup>0</sup>. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzte er sich unter Gasentwicklung.

e) Die Reduktion von Phenyl-azid mit Kaliumstannit

2. 81 g (20 mMol) Benzol-diazoniumchlorid in 25 ccm Methanol wurden unter Rühren mit 12 ccm 0. 95 m methanolischer Lithium-azid-Lösung umgesetzt. Aus 5. 60 g Zinnchlorür und 15 ccm 40proz. wässriger Kalilauge wurde eine Stannitlösung bereitet. Beide Lösungen wurden unter Rühren vereinigt. Das Reaktionsgemisch gab allmählich Stickstoff ab. Nach einer Stunde wurde bis zur Gefriergrenze mit Wasser verdünnt und mit 30 ccm Äther-Petroläther (1: 1) extrahiert. Die Äther-Petrolätherlösung wurde mit Calciumchlorid-gesättigter, wässriger 2n-Salzsäure, danach mit Calcium-chlorid-Lösung gewaschen und mit gepulvertem, wasserfreiem Calcium-chlorid getrocknet. Die vom Trockenmittel abdekantierte Lösung wurde i. V. eingeengt. Es blieben 362 mg blassgelben, festen Rückstandes, der sich beim Erwärmen auf -10<sup>0</sup> verflüssigte und zu gasen begann.



## B. Die Kinetik der alkalischen Reduktion von Phenyl-azid

Die im folgenden (Abschnitt 2 und 3) beschriebenen RG-Messungen der alkalischen Reduktion von Aryl-aziden wurden in der von HUISGEN und UGI<sup>9</sup> angegebenen Apparatur zur zeitlichen Verfolgung der Stickstoffentwicklung durchgeführt:

In dem 60 ccm fassenden Reaktionsgefäß werden jeweils 50-55 ccm der Lösung des alkalischen Reduktionsmittels in 65proz. wässrigen Methylglykol vorgelegt. Über einen Hahn ist das Reaktionsgefäß mit einer 5 ccm Inaltera-Injektionsspritze verbunden, die eine Aryl-azid-Lösung bekannter Konzentration enthält (auch der Verbindungsweg von der Spritze bis zum Verbindungshahn sowie dessen Kükenbohrung werden ebenfalls mit dieser Lösung blasenfrei gefüllt). Die so beschickte Apparatur wird auf die gewählte Reaktionstemperatur thermostatisiert. Die Reaktion wird durch Einspritzen der Azidlösung in die hochtourig gerührte Lösung des Reduktionsmittels gestartet und gasvolumetrisch verfolgt.

Die Konzentration des Aryl-azids ergibt sich aus der Einwaage, die des Reduktionsmittels und des Alkalis werden titrimetrisch bestimmt.

### a) Die Reduktion von Phenyl-azid mit Natriumsulfid in Gegenwart von Natriumhydroxyd.

(Sämtliche Konzentrationsangaben in Mol/kg, Zeitangaben in sec., Volumina in ccm).

|                                        |                |
|----------------------------------------|----------------|
| 1) Phenylazideinwaage E:               | 408.1 mg       |
| Phenylazidkonzentration $C_A$ :        | 0.0622 m       |
| Sulfidkonzentration $C_S$ :            | 0.304 m        |
| Gesamtalkalikonzentr. $C_B$ :          | 0.608 m (NaOH) |
| Reaktionstemperatur $t = 0^{\circ}C$ : |                |
| Luftdruck                              |                |
| Temperatur $t'/p$ :                    | 170/713 Torr   |



| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 0    | 87.5               | 180  | 66.5               | 780  | 28.3               | 1860 | 8.6                |
| 15   | 87.4               | 210  | 62.7               | 900  | 22.75              | 1980 | 7.7                |
| 30   | 87.3               | 340  | 59.25              | 1020 | 19.9               | 2100 | 6.95               |
| 45   | 87.0               | 300  | 53.15              | 1140 | 17.45              | 2400 | 5.3                |
| 60   | 86.5               | 360  | 47.9               | 1260 | 15.3               | 2760 | 3.95               |
| 75   | 84.65              | 420  | 43.5               | 1380 | 13.6               | 3120 | 2.95               |
| 90   | 81.7               | 480  | 39.75              | 1500 | 12.1               | 3480 | 2.20               |
| 120  | 75.65              | 540  | 36.4               | 1620 | 10.7               | 3840 | 1.60               |
| 150  | 70.65              | 660  | 30.85              | 1740 | 9.6                |      |                    |

Die pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  beträgt  $8.76 \cdot 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$ .  
Die Stickstoffausbeute P entspricht 99.5% d. Th.

2) E: 377.4 mg  
 $C_A$ : 0.0557 m  
 $C_S$ : 0.293 m  
 $C_B$ : 1.212 m (NaOH)  
 $t$ :  $0^{\circ}\text{C}$   
 $t'/p$ :  $19^{\circ}/708 \text{ Torr}$

| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 0    | 83.8               | 180  | 62.3               | 720  | 20.2               | 1290 | 7.65               |
| 15   | 83.8               | 240  | 54.1               | 780  | 18.1               | 1380 | 6.7                |
| 30   | 83.7               | 300  | 47.0               | 840  | 16.3               | 1500 | 5.55               |
| 45   | 83.0               | 360  | 41.1               | 900  | 14.65              | 1620 | 4.60               |
| 60   | 81.6               | 420  | 36.2               | 960  | 13.2               | 1740 | 3.80               |
| 75   | 79.5               | 480  | 32.0               | 1020 | 11.95              | 1860 | 3.20               |
| 90   | 77.1               | 540  | 28.4               | 1080 | 10.8               | 1980 | 2.62               |
| 120  | 72.0               | 600  | 25.4               | 1140 | 9.8                | 2100 | 2.29               |
| 150  | 67.0               | 660  | 22.6               | 1200 | 8.9                | 2280 | 1.70               |

$$k_1 = 1.56 \cdot 10^{-3} (\text{sec}^{-1}); \quad p = 100.7\% \text{ d. Th.}$$



3) E: 390.0 mg  
 $C_A$ : 0.0554 m  
 $C_S$ : 0.284 m  
 $C_B$ : 1.776 m  
 $t$ : 0°C  
 $t'/p$ : 18°/713 Torr

| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 0    | 84.6               | 180  | 59.4               | 720  | 15.25              | 1260 | 5.31               |
| 15   | 84.5               | 240  | 49.9               | 780  | 13.4               | 1320 | 4.76               |
| 30   | 84.4               | 300  | 42.1               | 840  | 11.9               | 1380 | 4.32               |
| 45   | 83.6               | 360  | 35.9               | 900  | 10.5               | 1440 | 3.89               |
| 60   | 81.8               | 420  | 30.7               | 960  | 9.25               | 1500 | 3.50               |
| 75   | 79.6               | 480  | 26.5               | 1020 | 8.2                | 1560 | 3.14               |
| 90   | 77.1               | 540  | 22.9               | 1080 | 7.3                | 1620 | 2.90               |
| 120  | 71.1               | 600  | 19.8               | 1140 | 6.55               | 1680 | 2.66               |
| 150  | 65.0               | 660  | 17.3               | 1200 | 5.95               | 1740 | 2.39               |

$$k_1 = 2.66 \cdot 10^{-3} (\text{sec}^{-1}); \quad p = 99.8\% \text{ d. Th.}$$

b) Die Reduktion von Phenyl-azid mit Kaliumstannit in Gegenwart von Kaliumhydroxyd

E: 286.0 mg  
 $C_A$ : 0.0407 m  
 $C_{Sn}$ : 0.286 m  
 $C_B$ : 1.253 m (KOH)  
 $t$ : -20°C  
 $t'/p$ : 18°/713 Torr

| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|
| 0    | 60.9               |
| 30   | 1.2                |
| 60   | 0.4                |

Selbst bei -20° verläuft die Reaktion so schnell, dass ihre kinetische Verfolgung praktisch unmöglich ist.

$$k_1 = 0.2 (\text{sec}^{-1}); \quad p = 98.1\% \text{ d. Th.}$$



c) Die Reduktion von Phenyl-azid mit Kaliumarsenit in Gegenwart von Kaliumhydroxyd, bei 0°C.

Beispiel:

E: 704.0 mg  
 $C_A$ : 0.0928 m  
 $C_{As}^{III}$ : 0.24 m  
 $C_B$ : 2.25 m (KOH)  
 $t/p$ : 23°/717 Torr

| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 0    | 152.8              | 240  | 147.3              | 840  | 110.8              | 1440 | 85.2               |
| 15   | 152.75             | 300  | 144.0              | 900  | 108.0              | 1500 | 83.7               |
| 30   | 152.7              | 360  | 140.15             | 960  | 104.2              | 1620 | 80.6               |
| 45   | 152.6              | 420  | 136.1              | 1020 | 100.6              | 1680 | 79.1               |
| 60   | 152.5              | 480  | 132.15             | 1080 | 97.8               | 1740 | 77.45              |
| 75   | 152.4              | 540  | 128.3              | 1140 | 95.3               |      |                    |
| 90   | 152.2              | 600  | 124.5              | 1200 | 92.9               |      |                    |
| 120  | 151.7              | 660  | 120.9              | 1260 | 90.6               |      |                    |
| 150  | 151.1              | 720  | 117.4              | 1320 | 88.3               |      |                    |
| 180  | 150.0              | 780  | 114.0              | 1380 | 86.7               |      |                    |

$$k_1 = 4.71 \cdot 10^{-4} (\text{sec}^{-1}); \quad p = 98.4\% \text{ d. Th.}$$

d) Die Reduktion substituierter Phenyl-azide mit Kaliumarsenit in Gegenwart von Kaliumhydroxyd

Wenn nicht anders angegeben, wurde bei 0° gemessen. Bei sämtlichen Messungen dieser Reihe betrug die Gesamtalkalikonkonzentration 2.25 Mol kg an Kaliumhydroxyd. Die Arsenitkonzentration war 0.48 Mol kg.

Beispiel:

o-Tolylazid  
E: 465.1 mg  
 $C_A$ : 0.0565 m  
 $t/p$ : 20°/721 Torr



| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 0    | 90.6               | 600  | 88.2               | 2280 | 77.0               | 4680 | 60.5               |
| 60   | 90.6               | 720  | 87.9               | 2520 | 74.9               | 4980 | 59.0               |
| 120  | 90.6               | 840  | 87.7               | 2760 | 72.9               | 5220 | 57.6               |
| 180  | 90.3               | 960  | 87.05              | 3000 | 71.1               | 5460 | 56.0               |
| 240  | 89.9               | 1080 | 86.5               | 3240 | 69.8               | 5700 | 54.6               |
| 300  | 89.5               | 1200 | 85.7               | 3480 | 68.4               | 6060 | 52.7               |
| 360  | 89.0               | 1380 | 84.4               | 3720 | 66.7               | 6300 | 51.6               |
| 420  | 88.5               | 1560 | 83.0               | 3960 | 64.7               | 6720 | 49.6               |
| 480  | 88.3               | 1800 | 80.9               | 4200 | 63.2               | 7320 | 47.0               |
| 540  | 88.25              | 2040 | 78.9               | 4440 | 61.8               |      |                    |

$$k_1 = 0.969 \cdot 10^{-4} (\text{sec}^{-1}); \quad p = 99.5\% \text{ d. Th.}$$

### C. Die Isolierung von Aryl-pentazolen

#### a) Die Darstellung von Aryl-pentazolen aus festen Diazoniumsalzen <sup>+)</sup>

##### 1) Die Darstellung von Phenylpentazol:

2.81 g (20 mMol) Benzoldiazoniumchlorid werden in 50 ccm 60proz. wässrigen Methanols gelöst. Die Lösung wird in einem Methanol-Trockeneisbad auf  $-35 - 40^{\circ}$  abgekühlt und mit 50 ccm Petroläther vom KP.  $30-40^{\circ}$  überschichtet. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 1.73 g (25 mMol) Natrium-azid in 10 ccm Wasser im Laufe von 10 Minuten ein. Beim Eintropfen scheidet sich an der Phasengrenze ein mikrokristalliner farbloser Niederschlag ab, der nach Beendigung der Umsetzung auf einer mit Kühlmetall versehenen dünnwandigen Glasnutsche abgesaugt wird. Das Reaktionsprodukt wird bei  $-30^{\circ}$  im Hochvakuum über konz. Schwefelsäure 3 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 0.78 g (27% d. Th.)

Zersetzungspunkt:  $-5^{\circ}$  bis  $-3^{\circ}\text{C}$

Das rohe Phenyl-pentazol kann durch Lösen in wenig Methylenchlorid bei  $-40^{\circ}$  und anschliessendes Ausfällen mit Methanol gereinigt werden. Zweckmässiger-

+)

Die verwendeten, kristallinen Aryl-diazoniumchloride wurden nach der Methode von E. KNOEVENAGEL<sup>4,8</sup> dargestellt. Die aus Methanol-Äther umgefällten Salze gaben in wässriger Lösung mit Kalium-azetat keine Trübung.



weise wird Phenylpentazol über Trockeneis aufbewahrt. Phenyl-pentazol zerfällt bei Erwärmen über  $-10^{\circ}\text{C}$  -  $0^{\circ}\text{C}$  explosionsartig<sup>+)</sup> .

2) Die Darstellung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol:

5.54 g (30 mMol) p-Äthoxy-benzol-diazonium-chlorid werden in 40 ccm 50-prozentigem wässrigem Methanol gelöst und auf  $-25^{\circ}$  bis  $-35^{\circ}$  abgekühlt. Nach Überschichten mit 20 ccm Petroläther vom KP.  $30-40^{\circ}$  trägt man unter Rühren die Lösung von 2.27 g (33 mMol) Natrium-azid in 10 ccm 50proz. wässrigen Methanols im Laufe von 10 Minuten ein. Dabei fällt an der Phasengrenze ein dicker, farbloser kristalliner Niederschlag auf, der nach Beendigung des Eintropfens auf der Kühlnutsche abgesaugt wurde. Es wurde über konz. Schwefelsäure bei  $-30^{\circ}$  im Hochvakuum 3 Std. getrocknet.

Ausbeute: 2.42 g entsprechen 42% d. Th.

Zersetzungspunkt:  $25-29^{\circ}\text{C}$ .

Das Produkt konnte durch Umfällen aus Methylenchlorid-Methanol weiter gereinigt werden.

3) Die Darstellung von p-Tolyl-pentazol, p-Chlorphenyl-pentazol und p-Methoxy-phenyl-pentazol.

p-Tolyl-, p-Chlor-phenyl- und p-Methoxy-phenyl-pentazol wurden analog D,a,1 aus den entsprechenden Diazoniumchloriden dargestellt. Die Ausbeuten und Charakteristika finden sich in Tabelle 4, S. 13.

4) Die Darstellung von p-Dimethylamino-phenyl-pentazol:

550 mg (3.00 mMol) p-Dimethylamino-benzol-diazonium-chlorid werden in 10 ccm Methanol gelöst. Bei  $-10^{\circ}$  werden 3.5 ccm im methanolischer Lithium-azid-Lösung portionsweise zugegeben. Sofort kristallisiert das p-Dimethyl-amino-phenyl-pentazol in gelben Blättchen aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und bei  $-10^{\circ}$  im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 296 mg (52% d. Th.)

Schmelzpunkt:  $50-54^{\circ}$  (unter Zersetzung).

---

+) Während eines Isolierungsversuches ereignete sich trotz Einhaltung sämtlicher Vorsichtsmassnahmen eine Explosion, bei der sich der Verfasser erhebliche, Dr. I. UGI leichte Verletzungen zuzog.



b) Die direkte Darstellung von Aryl-pentazolen aus aromatischen Aminen

1) Die Darstellung von Phenyl-pentazol:

15.0 g (116 mMol) Anilin-hydrochlorid werden unter Zusatz von 0.5 ccm konz. Salzsäure in 50 ccm 60proz. wässrigen Methanols gelöst. Unter Rühren versetzt man bei  $-10^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  mit 14.5 g (124 mMol) frisch destillierten Amyl-nitrits, gelöst in 20 ccm Methanol. Eine Probe der Lösung wird mit Kalium-azetat auf Vollständigkeit der Diazotierung getestet. Die Diazoniumlösung wird im Methanol-Trockeneis-Bad auf  $-35^{\circ}$  bis  $-40^{\circ}$  abgekühlt und mit 50 ccm niedrigsiedendem Petroläther überschichtet. Die Lösung von 9.0 g (130 mMol) Natrium-azid in 30 ccm Wasser wird unter heftigem Turbinieren im Laufe von 20 Minuten eingetragen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als farbloser, kristalliner Niederschlag ab, der auf einer Kühlnutsche abgesaugt und i. HV. bei  $-30^{\circ}$  über konz. Schwefelsäure getrocknet wurde.

Ausbeute: 3.56 g entsprechend 21% d. Th.

Es empfiehlt sich, die angegebene Temperatur und Konzentration einzuhalten, da sonst das Phenyl-pentazol in einer schwer filtrierbaren Form anfällt.

2) Die Darstellung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol:

Analog D, b, 1) werden 8.67 g (50 mMol) p-Phenetidin-hydrochlorid in 40 ccm 70proz. wässrigen Methanols mit 6.43 g (55 mMol) Amylnitrit in 15 ccm Methanol diazotiert und bei  $-25$  bis  $-30^{\circ}$  mit 4.20 g (61 mMol) Natrium-azid in 15 ccm Wasser umgesetzt. Man versetzt bis zur Gefriergrenze mit Wasser und saugt nach 15 Minuten auf der Kühlnutsche ab.

Ausbeute: 4.22 g entsprechend 44% d. Th.

c) Die Analyse der isolierten Aryl-pentazole

35 ccm Methylglycol werden in einer geschlossenen Apparatur auf  $-30^{\circ}$  thermostatisiert (s. S. ). Eine grob eingewogene Probe hochgereinigten Aryl-pentazols wird in einer Papierhülle (diese ist so beschaffen, dass sie nach Einbringen in das Lösungsmittel sofort zerfällt) eingebracht, die Apparatur verschlossen und der Rührer in Betrieb gesetzt. Nach Ablesen des Anfangsvolumens an der angeschlossenen Gasbürette erwärmt man das Reaktionsgefäß ausserhalb des Thermostaten auf  $10^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$ , wobei das Aryl-pentazol seinen Stickstoff quantitativ entbindet. Das Reaktionsgefäß wird nun erneut auf  $-30^{\circ}$  thermostatisiert und das Endvolumen abgelesen ( $V_1$ ). Anschliessend stellt man den Thermostaten auf  $-10^{\circ}$  ein und beschickt die Einspritzvorrichtung mit einer Lösung von 3 g Arsenik und 8 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser und 10 ccm Methylglycol. Nach Erreichen



der Thermostatentemperatur wird die Arsenitlösung in das Reaktionsgefäß eingespritzt und an der Gasbürette das Anfangsvolumen für die zweite Reaktionsstufe abgelesen. Man erwärmt das Reaktionsgefäß nun ausserhalb des Thermostaten auf 20° bis 30°; bei dieser Temperatur verläuft die Reduktion und Stickstoffabgabe innerhalb von 10-20 Minuten quantitativ. Danach wird das Reaktionsgefäß wieder auf -10° abgekühlt und das Endvolumen abgelesen ( $V_2$ ).

#### Ergebnisse:

- 1) Phenyl-pentazol:  
Einwaage:  $600 \pm 20$  mg  
Luftdruck: 718 Torr  
Temperatur der Gasbüretten: 19°  
 $V_1 = 112.4$  ccm  
 $V_2 = 113.3$  ccm
- 2) p-Äthoxyphenyl-pentazol:  
Einwaage:  $620 \pm 20$  mg  
Luftdruck: 723 Torr  
Temperatur der Gasbüretten: 20°  
 $V_1 = 83.8$  ccm  
 $V_2 = 83.9$  ccm
- 3) p-Tolyl-pentazol:  
Einwaage:  $670 \pm 20$  mg  
Luftdruck: 723 Torr  
Temperatur der Gasbüretten: 20°  
 $V_1 = 100.8$  ccm  
 $V_2 = 103.2$  ccm
- 4) p-Chlorphenyl-pentazol:  
Einwaage:  $565 \pm 20$  mg  
Luftdruck: 723 Torr  
Temperatur der Gasbüretten: 20°  
 $V_1 = 66.0$  ccm  
 $V_2 = 76.4$  ccm
- 5) p-Methoxy-phenyl-pentazol:  
Einwaage:  $580 \pm 20$  mg  
Luftdruck: 723 Torr  
Temperatur der Gasbüretten: 20°  
 $V_1 = 79.0$  ccm  
 $V_2 = 79.5$  ccm



6) p-Dimethylaminophenyl-pentazol:

Einwaage: 400 mg  $\pm$  10 mg

Luftdruck: 718 Torr

Temperatur der Gasbüretten: 23<sup>o</sup>

V<sub>1</sub> = 55.2 ccm

V<sub>2</sub> = 55.0 ccm

D. Versuche mit reinen Aryl-pentazolen

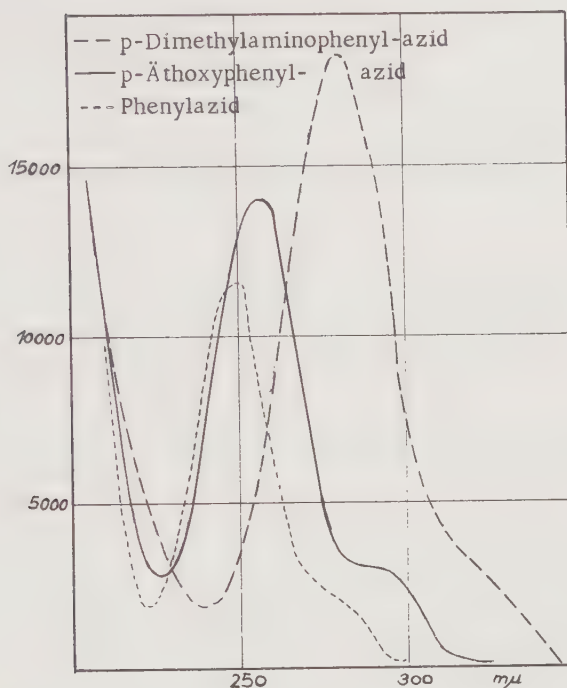
a) Die Aufnahme der UV-Absorptionskurven

Die Instabilität der Aryl-pentazole schliesst genaue Einwaagen aus und gestattet ausserdem nur Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen.

Daher werden die UV-Absorptionskurven wie folgt bestimmt: Eine alkoholische Aryl-pentazol-Lösung geeigneter Konzentration (die Konzentration der Messlösung wird so gewählt, dass innerhalb des zu messenden Bereiches die Extinction einer 1.000 cm dicken Schicht 0.15-0.90 beträgt) wird in zwei Portionen aufgeteilt, von denen eine der Absorptionsbestimmung dient, während die andere zur Ermittlung der Konzentration verwendet wird. Die UV-Absorption des einen Anteils wird bei -58 bis -60<sup>o</sup> bestimmt; (gemessen wurde mit einem Zeiss-Spektralphotometer Mod. Q II, dessen Küvettenkasten durch zirkulierendes Methanol von -60 bis -70<sup>o</sup> gekühlt werden konnte.) Der andere Anteil der Stammlösung wird bei Raumtemperatur dem spontanen Zerfall überlassen; hierbei entsteht eine Aryl-azid-Lösung, deren Konzentration - von einer Temperaturkorrektur abgesehen - mit der ursprünglichen Aryl-pentazol-Konzentration übereinstimmt. Die Konzentration dieser Aryl-azid-Lösung wird nun UV-spektralphotometrisch im Absorptionsmaximum unter Zuhilfenahme von Eichspektren (s. Abb. 7) ermittelt.



Abb. 7: UV-Absorptionsspektren von Aryl-aziden



b) Die Bestimmung der Zerfallswärme von p-Äthoxyphenyl-pentazol

1) Die Apparatur:

Ein Dewar-Gefäß von 200 mm lichter Höhe und 57 mm lichter Weite ist so mit einem flachen Gummistopfen verschlossen, dass die Berührungszone von Gummi und Glas nur 2-3 mm beträgt. Der Gummistopfen hat vier Bohrungen, durch die ein Rührverschluss, Anschlüsse für einen Heizwiderstand, ein Glasrohr mit NS 14.5 Schliffhülse und Häkchen, sowie ein Beckmann-Thermometer geführt werden.

Der Rührverschluss besteht aus einem Glasrohr von 6 mm lichter Weite, das ca. 3 cm aus dem Stopfen herausragt; durch dieses Rohr wird ein Spiralrührer aus Glas geführt, der durch eine glycerinierte Gummimanschette abgedichtet wird. Die Länge der Rührspirale beträgt 150 mm, so dass eine ausreichende Durchmischung des gesamten Gefässinhalts gewährleistet ist. Der Rührer wird durch einen Synchronmotor über ein Schneckengetriebe mit einer konstanten Drehzahl von 300 U min. angetrieben.



In der zweiten (ffnung des Stopfens steckt ein Glasrohr, in das die Anschlüsse für den Heizwiderstand eingekittet sind. Das untere Ende dieses Rohres trägt einen zylindrischen Glasring von 30 mm Durchmesser und 35 mm Höhe. Auf dem Ring befindet sich eine Heizwicklung von ca. 70 Ohm und in seiner Mitte läuft der Spezialrührer, der für eine rasche Verteilung der entwickelten Wärme sorgt.

Die elektrische Heizung wird von einer 12-V-Batterie über die übliche Schaltung<sup>24</sup> mit Potentiometer, Ballastwiderstand und Bezugswiderstand gespeist.

## 2) Die Messung:

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da so Störungen durch Wärmeleitung auf ein Minimum beschränkt bleiben. p-Äthoxy-phenyl-pentazol wurde für die Messung gewählt, da es von den isolierten Aryl-pentazolen die günstigste Zerfallsgeschwindigkeit unter Messbedingungen aufwies.

Als Reaktionsmedium und gleichzeitig Kalorimeterflüssigkeit wurde Cyclohexanon gewählt, da es p-Äthoxy-phenyl-pentazol sehr schnell löst und einen niedrigen Dampfdruck hat.

Das Kalorimeter wird mit 400 ccm frisch destillierten Cyclohexanons beschickt und über den NS 14.5 an eine 130 ccm Gasbürette angeschlossen. Bei laufendem Rührer wird der Temperaturanstieg im Verlaufe von ca. 20 Minuten verfolgt. Dann wird durch den Schliff eine Probe von ca. 800 mg p-Äthoxy-phenyl-pentazol in einer Papierhülle eingeworfen. Die Apparatur wird sofort wieder an die Gasbürette angeschlossen. Nun werden gleichzeitig Temperaturanstieg und Gasentwicklung verfolgt. Nach Abklingen der Reaktion wird der Temperaturverlauf noch weitere zehn Minuten gemessen. Anschliessend wird dem System über die Heizung eine definierte Menge elektrischer Energie zugeführt. Aus dem resultierenden Temperaturanstieg wird die Wärmekapazität des Kalorimeters errechnet. Nach Beendigung der Messung wird die am Beckmann-Thermometer abgelesene Temperatur mit Hilfe eines geeichten 0.01°-Thermometers mit der konventionellen Temperaturskala in Beziehung gebracht.

Abb. 8 erläutert den Verlauf einer Messung; in Tabelle 10 sind die Mess-Ergebnisse zusammengefasst.



Abb. 8: Die Bestimmung der Zufallswärme von  
p-Äthoxyphenyl-pentazol

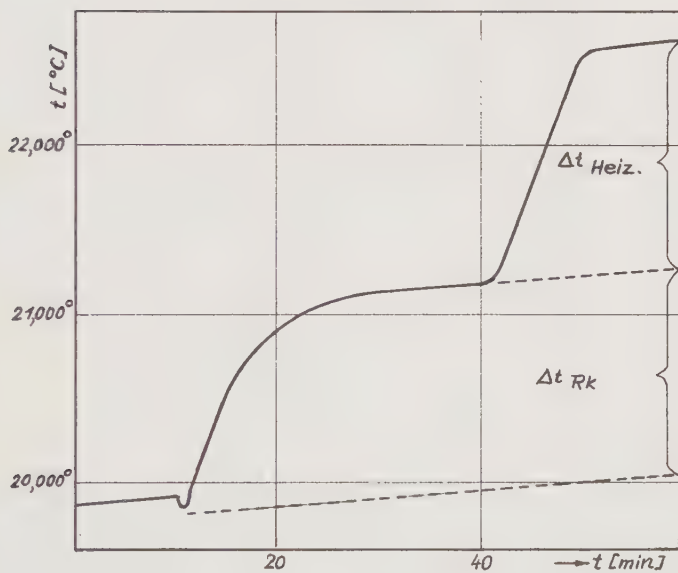




Tabelle 10

Die kalorimetrische Bestimmung der Zerfallswärme  
von p-Äthoxy-phenyl-pentazol

| Laufende Nr. der Messung                | 1                                      | 2                                      | 3                                      | 4                                       |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\Delta t$ Reaktion                     | 1. 146 <sup>0</sup>                    | 1. 447 <sup>0</sup>                    | 1. 218 <sup>0</sup>                    | 0. 851 <sup>0</sup>                     |
| $\Delta t$ Heizung                      | 1. 299 <sup>0</sup>                    | 1. 213 <sup>0</sup>                    | 1. 245 <sup>0</sup>                    | 1. 268 <sup>0</sup>                     |
| Reaktionstemperatur                     | 20. 5 <sup>0</sup> -21. 6 <sup>0</sup> | 22. 4 <sup>0</sup> -23. 8 <sup>0</sup> | 19. 8 <sup>0</sup> -21. 0 <sup>0</sup> | 19. 63 <sup>0</sup> -20. 5 <sup>0</sup> |
| Entwickelte Stickstoff-<br>menge (ccm)  | 115. 9                                 | 159. 9                                 | 133. 0                                 | 86. 1                                   |
| Luftdruck (Tott)                        | 713                                    | 713                                    | 714                                    | 713                                     |
| Manteltemperatur der<br>Gasbürette (°C) | 20 <sup>0</sup>                        | 21. 5                                  | 22                                     | 22                                      |
| Zugeführte elektr. Energie<br>(J)       | 1026. 1                                | 972. 0                                 | 1008. 1                                | 1015. 3                                 |
| Zerfallswärme (kcal/Mol)                | 5. 48                                  | 5. 15                                  | 5. 26                                  | 5. 56                                   |

Die Zerfallswärmen wurden berechnet nach Gleichung (2)

$$(2) \quad W_Z = \frac{\Delta T_{Rk} \cdot E_{el} \cdot V_{Mol, N_2}}{\Delta T_{el} \cdot V_{Rk} \cdot 4186} + RT_{Rk} + q;$$

Hierbei beceutet  $W_Z$  die Zerfallswärme (kcal Mol),  $\Delta T_{Rk}$  die Temperaturerhöhung durch die Reaktion (°K),  $\Delta T_{el}$  die Temperaturerhöhung (°K) durch Zufuhr der elektrischen Energiemenge  $E_{el}$  (J),  $V_{Mol, N_2}$  (ccm) das Molvolumen von Stickstoff unter Messbedingungen und  $V_{Rk}$  (ccm) die entwickelte Stickstoffmenge. Durch  $RT_{Rk}$  (kcal/Mol) wird die Expansionsarbeit des Stickstoffs berücksichtigt, durch  $q$  (kcal/Mol) die Verdampfung von Cyclohexanon während der Reaktion. Für  $q$  wurde ein Schätzwert von 0. 02 kcal/Mol Stickstoff angenommen.

c) Die Zerfallskinetik von Phenyl-pentazol in einigen organischen Lösungsmitteln.

60 ccm Lösungsmittel werden in einer geschlossenen Apparatur auf 0<sup>0</sup> thermostatisiert (s. S. ). Eine Probe von ca. 400 mg Phenyl-pentazol wird nun eingeworfen, die Apparatur verschlossen und an die Gasbürette angeschlossen. Die einsetzende Stickstoffentwicklung wird verfolgt. Die Auswertung erfolgt auf graphischem Wege durch Auftragen von  $\log(V_{\infty} - V_t)$  gegen  $t$ .



Beispiel: Der Zerfall von Phenyl-pentazol in n-Hexan:  
(Zeitangaben in Sekunden, Volumina in ccm)

| Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ | Zeit | $V_{\infty} - V_t$ |
|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 46   | 39.8               | 190  | 21.8               | 370  | 9.8                |
| 69   | 36.8               | 204  | 20.3               | 395  | 8.8                |
| 95   | 32.8               | 221  | 18.8               | 425  | 7.8                |
| 107  | 31.3               | 241  | 17.3               | 460  | 6.8                |
| 118  | 29.8               | 259  | 15.8               | 501  | 5.8                |
| 138  | 27.3               | 283  | 14.3               | 554  | 4.8                |
| 154  | 25.3               | 308  | 12.8               | 591  | 3.8                |
| 173  | 22.3               | 335  | 11.3               | 646  | 2.8                |

$$k_1 = 4.50 \cdot 10^{-3} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

Parallelmessung:

$$k_1 = 4.54 \cdot 10^{-3} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

d) Darstellung und zweistufiger Abbau von  $^{15}\text{N}$ -markiertem p-Äthoxy-phenyl-pentazol:

1)  $^{15}\text{N}$ -markiertes iso-Amylnitrit.

345 mg (500 mMol) markiertes Natriumnitrit (1.85%  $^{15}\text{N}$ ) wurden in 1.0 ccm Wasser gelöst und mit 528 mg (6.00 mMol) iso-Amylalkohol versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 0.48 ccm 12 n Salzsäure langsam eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in 0.50 ccm Äther aufgenommen, die wässrige Schicht nochmals mit 0.5 ccm Äther extrahiert, die vereinigten ätherischen Auszüge mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet.

2)  $^{15}\text{N}$ -markiertes p-Äthoxy-phenyl-pentazol.

Die Lösung von 520 mg (300 mMol) p-Phenetidin-hydrochlorid in 5.00 ccm Methanol und 0.1 ccm gesättigter methanolischer Salzsäure wurde unter Eiskühlung mit der frisch bereiteten ätherischen iso-Amyl-nitritlösung diazotiert. Das Diazoniumsalz wurde mit 200 ccm abs. Äther ausgefällt und nach Abdekantieren der überstehenden ätherischen Lösung in 20 ccm eiskaltem 50-proz. wässrigem Methanol gelöst. Die mit 10 ccm niedrig-siedendem Petroläther überschichtete Diazoniumlösung versetzte man unter Rühren bei -30 bis -40°C mit der konzentrierten wässrigen Lösung von 345 mg (5.00 mMol) Natriumazid. Hierbei schied sich das gebildete p-Äthoxy-phenyl-pentazol sofort an der Phasengrenze in farblosen Flocken ab. Es wird auf der Kühlnutsche bei -30° abgesaugt und mit wenig 50-proz. Methanol und niedrig-siedendem Petroläther nachgewaschen.



3) Der Abbau von  $^{15}\text{N}$ -markiertem p-Äthoxy-phenyl-pentazol.

α) Das kristalline p-Äthoxy-phenyl-pentazol wurde bei  $-30^{\circ}$  in 5.00 ccm Methylglycol gelöst, in einer geschlossenen Apparatur (siehe Skizze 1) bei  $10^{-3}$  Torr entgast und anschliessend auf  $10-20^{\circ}$  aufgewärmt. Hierbei gibt das p-Äthoxy-phenyl-pentazol unter Bildung von p-Äthoxy-phenyl-azid ein Mol Stickstoff ab, der mit Hilfe einer quecksilbergefüllten Gasbürette über einen Dreiwegehahn in eine Gasampulle abgepumpt wurde (Stickstoff XVII, Tabelle 6).

β) 1.00 g (4.43 mMol) Zinn-II-chlorid-dihydrat und 4.00 g (100 mMol) Natriumhydroxyd wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Nach Entgasen beider Lösungen wurde die Stannitlösung in einer geschlossenen Apparatur mit der p-Äthoxy-phenyl-azid-Lösung (s. o.) vereinigt. In rascher Reaktion wurde der Stickstoff (Probe XVIII, Tab. 6) abgegeben und ebenfalls in eine Ampulle überführt.

4) Reduktiver Abbau des  $^{15}\text{N}$ -markierten p-Äthoxy-phenyl-azids aus der Mutterlauge von E, d, 2.

Ganz analog D, d, 3, β wurde eine Probe von 30 mg des aus den Mutterlauge des  $^{15}\text{N}$ -markierten p-Äthoxy-phenyl-pentazols (s. o.) durch Einengen i. Vak. erhaltenen p-Äthoxy-phenyl-azids reduktiv abgebaut (Probe XVIIIa, Tab. 6). Der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt der Stickstoffproben XVII-XVIIIa wurde mit Hilfe eines Atlas-Massenspektrometers ermittelt (vgl. Tab. 6).

e) Molgewichtsbestimmung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol.

In einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Beckmann-Apparatur wurde die Gefrierpunkts-Erniedrigung von p-Äthoxy-phenyl-pentazol ~~in reinstem~~ Benzoesäuremethylester bestimmt ( $\Delta T = 0.658 \pm 0.005^{\circ}$ ). Anschliessend liess man die Pentazol-Lösung bei  $+20^{\circ}$  zerfallen, bis sie nicht mehr gaste. Nun wurde die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung bestimmt ( $\Delta T = 0.671 \pm 0.005^{\circ}\text{C}$ ).

f) Der Ozonabbau von p-Dimethyl-amino-phenyl-pentazol.

Bombensauerstoff, der durch 0.61% Stickstoff verunreinigt war, wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 65 ccm/Minute (Luftdruck: 719 Torr,  $18^{\circ}$ ) durch einen Ozongenerator geleitet. Es entstand ein Gasgemisch, dessen Ozongehalt jodometrisch zu 3.6 Vol-% ermittelt wurde.

Das ozonhaltige Gasgemisch wurde bei  $-70^{\circ}$  durch die Lösung von ca. 400 mg (ca. 2 mMol) p-Dimethylamino-phenyl-pentazol in 30 ccm abs. Methylenchlorid geleitet und in zwei Portionen von 2.1 und 0.9 Litern in einem Gasometer aufgefangen. Der Stickstoffgehalt der ersten Probe wurde zu 2.5 Vol-% ermittelt, der der zweiten zu 1.1 Vol-%.



Der Stickstoffgehalt sämtlicher Gasproben wurde massenspektrometrisch ermittelt.

Nach Beendigen der Ozonisierung (das Ende der Reaktion wurde durch einen Kalium-jodid-test ermittelt), wurde die Lösung der Reaktionsprodukte in Methylenchlorid mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde mit 30 ccm 5-proz. Silbernitrat-Lösung versetzt. Es bildete sich ein weisser Niederschlag von Silberoxalat, welcher abgesaugt und getrocknet wurde.

#### E. Das Verhalten von p-Äthoxy-phenyl-azid gegen elementaren Stickstoff

30 mg (ca. 0.2 mMol)  $^{15}\text{N}$ -markiertes p-Äthoxy-phenyl-azid (s. S. 31) wurden mit einem Gramm Aktivkohle gemischt und in einem Autoklaven unter Druck mit Stickstoff behandelt. Anschliessend wurde das Gemisch von Aktivkohle und p-Äthoxyphenyl-azid in einer geschlossenen Apparatur (s. Skizze 1) mit 5 ccm Methylglycol versetzt, entgast und mit einer entgasten Lösung von 0.5 g Zinn-II-chlorid-dihydrat, 2 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser vereinigt. Der entbundene Stickstoff wurde mit Hilfe einer quecksilbergefüllten Gasbürette über einen Dreiweghahn in eine Gasampulle abgepumpt. Der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt der Gasproben wurde massenspektrometrisch bestimmt.

Dieser Versuch wurde unter Variieren der Reaktionsbedingungen dreimal durchgeführt (vgl. Tab. 7, S. 22).

#### F. Die Bildung von Benzyl-azid aus $\alpha$ -Nitroso-benzylhydrazin

##### a) Die Darstellung von $\alpha$ -Nitroso-benzylhydrazin

1) In Anlehnung an die von M. BUSCH u. B. WEISS<sup>39</sup> beschriebene Darstellung von as. Dibenzyl-hydrazinen wurde Benzyl-hydrazin wie folgt dargestellt:

63.3 g (0.50 Mol) Benzylchlorid werden im Verlauf von vier Stunden zur siedenden Lösung von 400 ccm 80proz. Hydrazin-hydrat in 400 ccm Äthanol zugetropft. Nach Abdestillieren des Alkohols bilden sich zwei Phasen, die nach Versetzen mit 50 g Kaliumcarbonat getrennt werden. Die organische Phase wird nach Trocknen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat i. Vak. destilliert. Die Hauptmenge (47.8 g, entspr. 77% d. Th.) geht bei 117-119<sup>0</sup>/12 Torr als farblose Flüssigkeit über.

2) 47.8 g (0.392 Mol) Benzylhydrazin werden in 100 ccm Äthanol und 35 ccm konz. Salzsäure in der Siedehitze gelöst. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert Benzylhydrazin-mono-hydrochlorid in farblosen Blättchen aus, die abgesaugt und i. Vak. über konz. Schwefelsäure getrocknet werden.

Ausbeute: 57.2 g entspr. 92% d. Th.  
Schmp.: 81-82<sup>0</sup>



3) Die Lösung von 3.17 g (2.00 mMol) Benzylhydrazin-mono-hydrochlorid in 10 ccm Wasser wird unter Eiskühlung und Rühren mit der Lösung von 1.45 g (21.0 mMol) Natriumnitrit in 5 ccm Wasser eingetropft. Nach Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure und leichtem Erwärmen erstarrt das Reaktionsgemisch. Der blassgelbe, kristalline Niederschlag wird abgesaugt und aus heissem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute nach Trocknen über Schwefelsäure i. Vak.: 1.99 g entspr. 65% d. Th.

(Literaturausbeute: 76% <sup>40</sup>)

Schmp.: 70-71°

b) Benzyl-azid aus  $\alpha$ -Nitroso-benzylhydrazin <sup>40</sup>

3.02 g (20.0 mMol)  $\alpha$ -Nitroso-benzylhydrazin werden mit 15 ccm 2.5 n-Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Versetzen mit 3 g Kaliumcarbonat wird dreimal mit je 14 ccm Äther ausgezogen. Nach Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat wird die ätherische Lösung eingeeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Die Hauptmenge geht bei 75-76° (12 Torr) als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 2.31 g (87% d. Th.)

c) Bildung und reduktiver Abbau von Benzyl- $\alpha$ -Naphtyl-triazen.

1) Aus 5.18 g (25 mMol)  $\alpha$ -Bromnaphtalin, 0.75 g (31 mMol) Magnesiumspänen und 25 ccm abs. Äther wird eine Naphtyl-magnesiumbromid-Lösung bereitet, in die 2.66 g (20 mMol) Benzyl-azid eingetropft werden. Nach 10minütigem Kochen unter Rückfluss werden 20 ccm 96proz. Äthanol zugegeben. Die Lösung wird i. Vak. auf 20 ccm eingeeengt und mit 3.92 g (60 mMol) Zinkstaub versetzt. In der Siedehitze werden 15 ccm Eisessig innerhalb von zehn Minuten eingetropft. Es wird eine Stunde weiter unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure wird solange erhitzt, bis sich die letzten Metallreste gelöst haben. Man engt i. Vak. zur Trockne ein. Unter Zutropfen von 50 ccm 30proz. Kalilauge wird aus dem Reaktionsgemisch Ammoniak freigesetzt und in 20 ccm 5n-Salzsäure übergetrieben. Die salzsaure Ammoniumchlorid-Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand besteht aus 561 mg Ammoniumchlorid (53% d. Th.) Der alkalische Rückstand des Reaktionsgemisches wird dreimal mit je 30 ccm Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand (4.67 g) wird i. Vak. aus einem Mikrokölbchen destilliert. Nach einem Vorlauf von 0.23 g geht die erste Fraktion als farblose Flüssigkeit bei einer Badtemperatur von 105-115° (1 Torr) über (1.06 g). Als zweite Fraktion werden bei einer Badtemperatur von 180-200° (1 Torr) 1.37 g eines zähflüssigen, gelblichen Oeles aufgefangen, das beim Erkalten erstarrt.



Schmp. 43-47<sup>0</sup>, Mischschmp. mit einer authentischen Probe von  $\alpha$ -Naphthyl-amin: 46-49<sup>0</sup>.

2) 200 mg der ersten Fraktion (s. S. 47) werden in 2.0 ccm abs. Benzol gelöst und mit 0.3 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Es wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert und i. Vak. über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: ~~168~~ mg, Schmp.: 59-60<sup>0</sup>; Mischschmp. mit einer authentischen Probe von N-Benzyl-acetamid: 59-60<sup>0</sup>.

3) 200 mg der zweiten Fraktion (s. o.) werden analog H, c, 2 in die Acetylverbindung überführt.

Ausbeute: ~~184~~ mg, Schmp.: 159-160<sup>0</sup>; Mischschmp. mit einer authentischen Probe von  $\alpha$ -Naphthyl-acetamid: 159-160<sup>0</sup>.

d) Darstellung und Abbau von <sup>15</sup>N-markiertem Benzyl-azid.

1) 793 mg (5.00 mMol) feingepulvertes Benzyl-hydrazin-mono-hydrochlorid werden unter Eiskühlung in eine Lösung von 328 mg (4.75 mMol) markiertem Natriumnitrit (1.85% <sup>15</sup>N) in 2.50 ccm Wasser eingetragen. Nach Zusatz eines Kapillartropfens von konz. Salzsäure wird zwei Minuten auf 40<sup>0</sup> erwärmt. Beim Abkühlen auf 0<sup>0</sup> kristallisiert die Nitrosoverbindung in blassgelben Blättchen aus, die abgesaugt und i. Vak. über konz. Schwefelsäure getrocknet werden.

Ausbeute: 504 mg (71% d. Th.)

2) 504 mg (3.34 mMol) markiertes  $\alpha$ -Nitroso-benzylhydrazin werden mit 3.00 ccm 2.5-n-Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal mit je 1.5 ccm Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung wird mit wasserfreiem Kaliumcarbonat 12 Stunden getrocknet und vom Trockenmittel abfiltriert. Es wird mit insgesamt 2 ccm abs. Benzol nachgewaschen.

3) Aus 830 mg (4.00 mMol)  $\alpha$ -Brom-naphtalin und 125 mg (5.15 mMol) Magnesium-Spänen in 5 ccm abs. Äther wird eine  $\alpha$ -Naphthyl-magnesium-bromidlösung bereitet. In diese wird die benzolische Lösung des markierten Benzyl-azids (s. o.) eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird 15 Min. auf 40<sup>0</sup> erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 5.0 ccm Äthanol gelöst und mit 1.0 g (15.3 mMol) Zinkstaub versetzt. Es werden 2.5 ccm Eisessig eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dann werden 2.5 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nachdem die letzten Reste von Metall gelöst sind, wird zur Trockne eingeeengt. Unter Zutropfen von



10 ccm 30proz. Kalilauge wird aus dem Rückstand der Ammoniak freigesetzt und in 5 ccm 5-n Salzsäure übergetrieben. Nach Einengen der salzsauren Lösung werden 330 mg (44% d. Th.) Ammoniumchlorid erhalten. Der alkalische Rückstand des Reaktionsgemisches wird dreimal mit je 5 ccm Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumhydroxyd getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand (0.83 g) wird i. Vak. aus einem Mikrokölbchen destilliert. Es werden zwei Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion: Badtemperatur 110-125<sup>0</sup> (1 Torr), 128 mg einer farblosen Flüssigkeit, die I. R. -spektroskopisch als Benzylamin identifiziert wurde.

2. Fraktion: Badtemperatur 170-200<sup>0</sup> (1 Torr) 256 mg eines zähen, gelblichen Oeles, das rasch erstarrt. Schmp.: 35-43<sup>0</sup>, Mischschmp. mit einer authent. Probe von  $\alpha$ -Naphtylamin: 42-48<sup>0</sup>.

4)  $\alpha$ ) Das nach H, d, 3 dargestellte Ammoniumchlorid wurde in einer geschlossenen Apparatur (s. Skizze 1, S. ) mit der Lösung von 0.80 g Brom und 0.50 g Natriumhydroxyd in 0.50 ccm Wasser bei 20<sup>0</sup> umgesetzt. Nach fünf Minuten ist die Reaktion beendet. Der entbundene Stickstoff wird in eine Gasampulle überführt und massenspektrometrisch analysiert.

$\beta$ ) Die erste Fraktion aus H, d, 3 wird in 5 ccm 2-n Salzsäure gelöst, in einer geschlossenen Apparatur (s. Skizze 1) entgast und mit der Lösung von 207 mg (3.00 mMol) Natriumnitrit in 20 ccm Wasser vereinigt. Bei zehnminütigem Erwärmen auf 30-50<sup>0</sup> entweicht Stickstoff, der in einer Gasampulle aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert wird.

$\gamma$ ) Die zweite Fraktion aus H, d, 3 wird in 4.00 2-n Salzsäure gelöst und bei 0<sup>0</sup> mit der Lösung von 160 mg (2.32 mMol) Natriumnitrit in 1.00 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wird in eine geschlossene Apparatur überführt und nach Entgasen mit der Lösung von 1.00 g (6.02 mMol) Kaliumjodid in 5 ccm Wasser vereinigt. Der entweichende Stickstoff wird in eine Gasampulle abgefüllt und massenspektrometrisch analysiert.

Die Ergebnisse der Massenanalyse sind in Tab. 7 (S. 22) angegeben.



### G. Die Darstellung von 1-Aryl-tetrazolen aus Aryl-isocyaniden<sup>5 1</sup>

Für Vergleichszwecke wurden einige 1-Aryl-tetrazole benötigt (vgl. S. ). Sie wurden wie folgt aus Arylisocyaniden dargestellt:

50 mMol Aryl-isocyanid werden bei Raumtemperatur in 70 ccm 6proz. benzo-lischer Stickstoffwasserstoffsäure gelöst. Nach einwöchigem Stehen im Dunkeln bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert und i. V. über Schwefelsäure getrocknet.

a) 1-Phenyl-tetrazol<sup>33</sup> :

Ausbeute: 6.42 g, entsprechend 88% d. Th.

Schmp.: 66-66.5°;

b) 1-p-Methoxyphenyl-tetrazol<sup>34</sup> :

Ausbeute: 7.45 g, entsprechend 85% d. Th.

Schmp.: 117-117.5°;

c) 1-p-Dimethylamino-phenyl-tetrazol:

Ausbeute: 5.48 g, entsprechend 58% d. Th.

Schmp: 134-135°.

Eine mehrfach aus Alkohol umkristallisierte und zwei Stunden bei 100° i. V. über Phosphorpentoxyd getrocknete Probe wurde zur Analyse gegeben.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (189.2) Ber.: C 57.13 H 5.86 Gef.: C 57.30 H 6.25



LITERATURVERZEICHNIS

- 1) O. DIMROTH u. G. de MONTMOLLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2904 (1910); vgl. J. P. HORWITZ u. V. A. GRAKAUSKAS, J. Amer. chem. Soc. 79, 1249 (1957)
- 2) O. DIMROTH u. S. MERZBACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2899 (1910)
- 3) J. LIFSCHITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 410 (1915)
- 4) Th. CURTIUS, A. DARAPSKY u. E. MULLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1614 (1915)
- 5) A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2056 (1903)
- 6) K. CLUSIUS u. H. HURZELER, Helv. chim. Acta 37, 798 (1954)
- 7) R. HUISGEN u. I. UGI, Angew. Chem. 68, 705 (1956)
- 8) I. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS u. M. VECCHI, Angew. Chem. 68, 753 (1956)
- 9) R. HUISGEN u. I. UGI, Ber. dtsch. chem. Ges. 90, 2914 (1957)
- 10) I. UGI u. R. HUISGEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 91, 531 (1958)
- 11) Sammelreferat: J. H. BOYER u. F. C. CANTER, Chem. Reviews 54, 1 (1954)
- 12) E. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. 443, 192 (1925)  
P. GRIESS, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 13, 377 (1864); Liebigs Ann. chem. 137, 39 (1866)  
P. GRIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 313 (1886)  
P. FRIEDLANDER u. M. ZEITLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 192 (1894)  
O. WALLACH u. A. TEWES, Chem. Zentr. 1899, II, 1050  
M. A. F. HOLLEMANN, Rec. trav. chim. 21, 58 (1902)
- 13) O. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 909 (1903)  
O. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 670 (1905)  
O. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3905 (1905)  
H. KLEINFELLER, J. prakt. Chem. (2) 119, 61 (1928)  
H. KLEINFELLER u. G. B(NIG, J. prakt. Chem. (2) 132, 175 (1932)  
V. Ya. POCHINOK, J. Gen. Chem. (USSR) 16, 1303 (1946); Chem. Abstr. 41, 3066 (1947)
- 14) T. CURTIUS, J. prakt. Chem. 52, 210 (1895)  
E. OLIVERI-MANDALA u. G. CARONNA, Gazz. chim. ital. 71, 182 (1941)



- 15) M. O. FORSTER u. K. A. N. RAO, J. Chem. Soc. London 1926, 1943
- 16) M. O. FORSTER u. H. E. FIERZ, J. Chem. Soc. London 93, 72 (1908)  
K. A. N. RAO u. P. R. VENKATARAMAN, J. Indian Chem. Soc. 15, 194 (1938)
- 17) M. O. FORSTER u. H. E. FIERZ, J. Chem. Soc. London 93, 72 (1908)
- 18) E. GRANDMOUGIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 422 (1907)  
R. ADAMS u. W. JOJE, J. Am. Chem. Soc. 74, 5560 (1952)
- 19) J. H. BOYER, J. Am. Chem. Soc. 73, 5865 (1951)
- 20) A. GUTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 821 (1912)  
A. GUTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1956 (1924)  
A. GUTMANN, Z. anal. Chem. 66, 224 (1925)
- 21) L. WOLFF u. H. LINDENHAYN, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2374 (1904)  
M. O. FORSTER u. H. M. JUDD, J. Chem. Soc. London 97, 254 (1910)  
L. WOLFF u. G. K. GRAU, Liebigs Ann. Chem. 394, 68 (1912)  
H. BRETTSCHEIDER u. H. RAGER, Monatsh. 81, 970, 981 (1950)
- 22) H. STAUDINGER u. J. MEYER, Helv. Chim. Acta, 2, 635 (1919)  
H. STAUDINGER u. E. HAUSER, Helv. Chim. Acta, 4, 861 (1921)  
M. MASRIERA, Anales soc. espan. fis. quim. 22, 25 (1924); Chem. Abstr. 18  
2325 (1924)
- 23) L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill Book Co.,  
New-York 1940, S. 184  
Sammelreferat H. H. JAFFE, Chem. Reviews 53, 191 (1953)
- 24) Zusammenfassung: J. M. STURTEVANT, Physical Methods of Organic  
Chemistry, Interscience Publishers Inc., New-York 1949, S. 731
- 25) Th. CURTIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3023 (1890)
- 26) J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2522 (1911)
- 27) O. DIMROTH u. G. FESTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1029 (1902);  
Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2219 (1910)
- 28) H. WIELAND, DIE HYDRAZINE, S. 116, Verlag F. ENKE, Stuttgart (1913)
- 29) H. LINDEMANN, H. THIELE u. R. GROGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 61,  
1529 (1928); 63, 715 (1930)
- 30) N. V. SIDGWICK, J. chem. Soc. London 1929, 1108.
- 31) L. E. SUTTON, Nature 128, 639 (1931); 1932 I, 356



- 32) A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1349 (1933)
- 33) H. STAUDINGER, Helv. Chim. Acta 5, 93 (1922)
- 34) N. V. SIDGWICK, L. E. SUTTON u. W. THOMAS, J. Chem. Soc. London 1933, 406
- 35) T. C. SUTTON, Phil. Mag. [7] 15, 1001 (1933, II, 987)
- 36) L. O. BROCKWAY u. L. PAULING, Proc. Nat. Ac. Sci. (USA) 19, 860 (1933) (1933, II, 3657)
- 37) K. CLUSIUS u. H. R. WEISSER, Helv. Chim. Acta 35, 1548 (1952); Naturwiss. 39, 42 (1952)
- 38) K. CLUSIUS u. H. CRAUBNER, Helv. Chim. Acta 38, 1060 (1955)
- 39) M. BUSCH u. B. WEISS, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2701 (1900)
- 40) Th. CURTIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, II 2561 (1900)  
Th. CURTIUS u. A. DARAPSKY, J. prakt. Chem. 2, 63, 432
- 41) E. NOELTING u. O. MICHEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 86 (1893)
- 42) P. K. DUTT, H. R. WHITEHEAD u. A. WORMALL, J. Chem. Soc. London 119, 2088 (1921)
- 43) P. GRIESS, J. prakt. Chem. [1] 101, 82
- 44) M. O. FORSTER u. H. E. FIERZ, J. Chem. Soc. London 91, 859 (1907)
- 45) H. RUPE u. K. v. MAJEWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3405 (1900)
- 46) O. DIMROTH, M. EBLE u. W. GRUHL, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2390 (1907)
- 47) S. MAFFEI u. A. M. RIVOLTA, Gazz. chim. ital. 84, 750 (1954)
- 48) E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2994 (1890)
- 49) E. OLIVERI-MANDALA u. E. ALAGNA, Gazz. chim. ital. 40, 441 (1910)
- 50) F. G. FALLON u. R. M. HERBST, J. org. Chem. 22, 933 (1957)
- 51) Diplomarbeit R. MEYR, München 1959



## Lebenslauf

Am 17. September 1929 wurde ich als Sohn des Fabrikanten Hans Perlinger und dessen Ehefrau Theodora, geb. v. Hötzendorf in Furth i. Wald geboren. Nach dem Besuch der dortigen Volksschule trat ich 1940 in die Oberschule Amberg ein. Durch kriegsbedingte Verhältnisse musste ich nach einem halben Jahr in die Oberschulen Cham, Bad Reichenhall und wieder Cham überwechseln. In Cham legte ich 1949 die Reifeprüfung ab. Im November 1949 immatrikulierte ich an der TH München zum Studium der Chemie und ging im Sommersemester 1951 an die Ludwig-Maximilians-Universität über, wo ich im Frühjahr 1953 das Diplom-Chemiker Vorexamen ablegte. Anschliessend studierte ich 2 Semester an der Universität Graz in Österreich und kehrte im Sommersemester 1954 zur Universität München zurück. Dort legte ich im September 1955 die Diplomchemiker Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Dr. J. Ugi in der Zeit vom September 1956 bis Februar 1958 durchgeführt. Die vorliegende Arbeit wurde im April 1959 beendet.





